Zur Reaktivität der π-Cyclopentadienyl-kobalt- und π-Benzol-chrom-tricarbonyl-Komplexe

Gerhard Edwin Herberich

196e

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546009_0071

Zur Reaktivität der π-Cyclopentadienyl-kobalt- und π-Benzol-chrom-tricarbonyl-Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Gerhard Edwin Herberich
aus Waldshut in Baden-Württemberg

München 1962

A. Schubert, München 5, Corneliusstr. 21 · Telefon 22 17 77

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Ernst Otto Fischer

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1962

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1960 bis Juli 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Ernst Otto Fischer,

danke ich herzlich für das Wohlwollen, das er mir entgegengebracht hat, für vielfältige persönliche Förderung und für die lebhafte Anteilnahme, die er dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg bin ich für die Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. Einleitung 4
B. Allgemeiner Teil I - Zur Reaktivität der π-Cyclopentadienyl-kobalt-Komplexe 6
1) Die Reaktivität des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions 6
1a) Elektrophile Substitutionen 8
1b) Nucleophile Substitutionen 9
$1b_1$) Nucleophile Additionen an $[Co(C_5H_5)_2]^+$ 10
$1b_2$) Zum Problem der nucleophilen Substitution 12
1c) Der oxydative Abbau von $[Co(C_5H_5)_2]^+$-Derivaten 13
2) Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Körper ... 15
2a) Die Reaktion von Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) mit Carbonsäurechloriden 16
2b) Infrarot-spektroskopische Daten und Struktur 18
2c) Der Zerfall des Cyclopentadienyl-(1-endo-trichlormethyl-cyclopentadien)-kobalt(I) 19
2d) Zur Synthese asymmetrischer Derivate des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions 20
3) Das anomale Produkt $Co_2C_{25}H_{24}$ aus Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Salz und Natriumcyclopentadienyl .. 21
3a) Ein Strukturvorschlag 22
3b) Argumente zum Strukturvorschlag 24
3c) Zur Möglichkeit der Bildung weiterer anomaler Additionsprodukte 26
C. Allgemeiner Teil II - Untersuchungen zur Acetylierung einiger Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivate 28
1) Eine neue Synthese für die Chrom-tricarbonyl-Derivate niedrigsiedender Aromaten 28
2) Die Isomerenverteilung bei der Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls und des freien Toluols 29
2a) Die Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls 30
2b) Die Acetylierung des Toluols 32
2c) Vergleich der Acetylierung des Toluols und seines Chrom-tricarbonyl-Derivates 32
3) Acetylierungsversuche an Anisol-chrom-tricarbonyl und Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl 34
3a) Acetylierungsversuch an Anisol-chrom-tricarbonyl .. 35

3b) Acetylierungsversuch an Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl 37
4) Präparativer Ausblick 38
D. Experimenteller Teil 39
Vorbemerkung 39
1) $Co(C_5H_5)_2$ 39
2) $[Co(C_5H_5)_2]^+$-Salze 39
3) $Co(C_5H_5)$(1-endo-C_6H_5-C_5H_5) 39
4) Versuch einer nucleophilen Addition an $[Co(C_9H_7)_2]^+$. 40
5) $[Co(C_5H_4COOH)_2]Br$ 40
6) $[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$ 41
7) $Ag[Co(C_5H_4COO)_2].0,5AgClO_4$ 41
8) $[M(H_2O)_6][Co(C_5H_3COOHCOO)_2]_2$, M = Mn,Co 42
9) $Co(C_5H_5)$(1-endo-C_6H_5CO-C_5H_5) 42
10) $Co(C_5H_5)$(1-endo-CCl_3-C_5H_5) 43
11) Lösungsmittelabhängiger Zerfall der Trichlormethyl-verbindung 43
12) Metallierungsversuche an $Co(C_5H_5)_2$ 44
13) Reaktion von $Ni(C_5H_5)_2$ mit Lithium-n-butyl 44
14) Notiz zur Reaktion von $[Fe(C_5H_5)(C_9H_{12})]I_3$ mit NaC_5H_5 44
15) Synthese von $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ und $Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$. 45
16) Reaktion von $Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ mit NaC_5H_5 45
17) Reaktion von $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ mit NaC_5H_5 45
18) $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ 46
19) $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ 46
20) Apparatur zur Darstellung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ und $C_6H_5FCr(CO)_3$ 46
21) $C_6H_6Cr(CO)_3$ 47
22) $C_6H_5FCr(CO)_3$ 47
23) Versuch zur Synthese von $C_6H_5ClCr(CO)_3$ 48
24) Organische Testsubstanzen: Die Methylacetophenone . 48
25) p-$CH_3C_6H_4COCH_3Cr(CO)_3$ 48
26) Die Acetylierung des $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ 48
27) Die chromatographische Trennung 49
28) Daten von Ansatz A und Identifizierung der Substanzen 50
29) Daten von Ansatz B 51
30) Die Acetylierung des Toluols; Vergleichsansatz 51

31) Acetylierungsversuch an $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ 51
32) Die Chromatographie des Reaktionsgemisches von 31) . 52
33) Acetylierungsversuch an $C_6H_5FCr(CO)_3$ 53
34) Die Chromatographie des Reaktionsgemisches von 33) . 53
35) Das Verhalten von $C_6H_5FCr(CO)_3$ gegen $AlBr_3$ 54
E. Zusammenfassung 55
F. Literaturverzeichnis 57

A. EINLEITUNG.

Übergangsmetalle vermögen mit ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen Komplexe zu bilden. Wie zuerst Dewar[1] 1951 am Beispiel der Silber-Olefin-Komplexe gezeigt hat, besteht die Bindung in einem Eingreifen der π-Elektronen des Liganden in die freien Metallorbitale ("dative bond" = Donorbindung) und in einem Überlappen der obersten besetzten Bahnen des Zentralatoms mit den tiefsten lockernden π-Orbitalen des Kohlenwasserstoffs ("back donation" = Rückbindung oder Akzeptorbindung). Es handelt sich also um π-Komplexe der Übergangsmetalle.

Die erste Verbindung dieser Art, das Zeisesche Salz, $K[(C_2H_4)PtCl_3].H_2O$, wurde schon im Jahre 1827 entdeckt[2], doch hat sich die Erforschung der π-Komplexe von Kohlenwasserstoffen mit Übergangsmetallen im wesentlichen erst in den letzten zehn Jahren entfaltet: Weit mehr als 80% der jetzt vorliegenden Literatur stammen aus der Zeit von 1956 bis 1962. Zu einigen Teilgebieten liegen zusammenfassende Darstellungen vor[3-6]. Hier sollen nur kurz einige Grundkörper zusammen mit dem Jahr ihrer Entdeckung angeführt werden, um die Vielfältigkeit der jetzt bekannten Verbindungsklassen wenigstens anzudeuten:

1827 $K[(C_2H_4)PtCl_3].H_2O$[2], erster Olefin-Metall-Komplex;
1930 Butadien-$Fe(CO)_3$[7], erstes Olefin-Metall-Carbonyl;
1951 $Fe(C_5H_5)_2$[8,9], erster Cyclopentadienyl-Metall-Komplex;
1954 $(C_5H_5)V(CO)_3$[10], erstes monomeres Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyl;
1955 $Cr(C_6H_6)_2$[11,12], erster Benzol-Übergangsmetall-Komplex;
1957 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$[13-16], Grundkörper der $(C_6H_6)M(CO)_3$-Reihe;
1958 $[(C_7H_7)PtBr_2]_2$[17], erster Cycloheptatrienyl-Komplex;
1959 $[(CH_3)_4C_4NiCl_2]_2$[18], erstes Cyclobutadien-Derivat;
1959 $[(C_3H_5)PdCl]_2$[19], erster Allyl-Metall-Komplex;
1960 $(C_6H_7)Mn(CO)_3$[20], erstes "Homo-cyclopentadienyl"-Derivat.

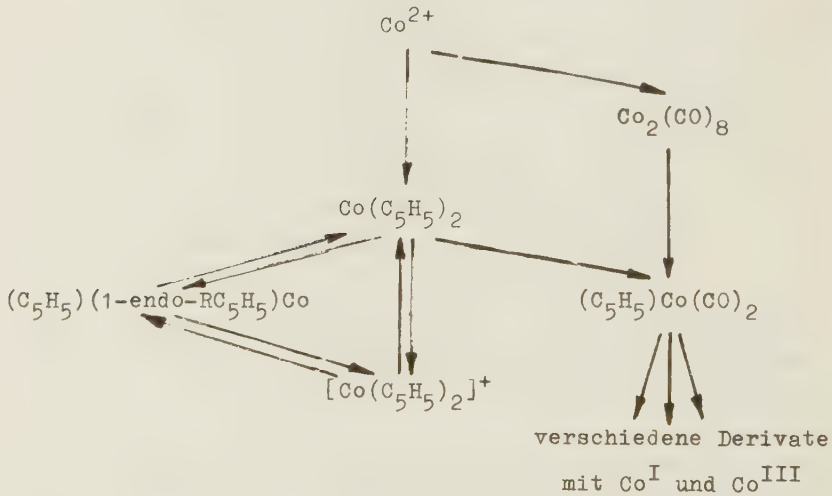
In der vorliegenden Arbeit wird in einem ersten Teil am Beispiel der π-Cyclopentadienyl-kobalt-Komplexe gezeigt, wie sich die Begriffe der Reaktionslehre, die hauptsächlich von C.K.Ingold[21] und seiner Schule an den Reaktionen organischer Verbindungen entwickelt worden sind, zur Deutung der Reaktivität der π-Komplexe verwenden lassen und damit neue Synthesewege erschließen[22]. Ein zweiter Teil handelt von der Acetylierung der

Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivate und dem Zusammenhang zwischen der Bindung in diesen Körpern und den dirigierenden Effekten bei der elektrophilen Substitution.

B. ALLGEMEINER TEIL I.

ZUR REAKTIVITÄT DER π-CYCLOPENTADIENYL-KOBALT-KOMPLEXE.

Die Entdeckung des als Ferrocen bekannten Di-cyclopentadienyl-eisen(II)[8,9] gab 1952 den Anstoß zur Synthese des isoelektronischen Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations[23,24]. Wie sich wenig später zeigte, verläuft dessen Darstellung über das stark reduzierende, paramagnetische Di-cyclopentadienyl-kobalt(II)[25]. Nach 1953 wurden noch weitere neue Typen von Cyclopentadienyl-kobalt-Komplexen bekannt. Zur ersten Orientierung sei ein abgekürzter Stammbaum gegeben:



Die folgenden Untersuchungen befassen sich besonders mit zwei Verbindungsklassen, den Körpern vom Typ des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions (Kapitel B1) und den 1-endo-substituierten Derivaten des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I) (Kapitel B2 und B3).

1) Die Reaktivität des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions.

Zum Ausgangspunkt der Betrachtung sei die Analogie genommen, die zur Darstellung des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations und zum ersten richtigen Strukturvorschlag für das Ferrocen[26,27] geführt hatte:

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} \longrightarrow [Co^{III}(CN)_6]^{3-}$$
$$Fe^{II}(C_5H_5)_2 \longrightarrow [Co^{III}(C_5H_5)_2]^{3+}$$

Man könnte nun leicht dazu verführt werden, nach dem obigen Schema für $Fe(C_5H_5)_2$ und $[Co(C_5H_5)_2]^+$ große Ähnlichkeit zu erwarten - und das nicht nur in allen Struktur- und Bindungsfragen, sondern auch im chemischen Verhalten.

Tatsächlich sind die beiden isoelektronischen Verbindungen "völlig" gleich gebaut[24], zeigen aber große Unterschiede in chemischer Hinsicht: Während nämlich am Ferrocen elektrophile und radikalische Substitutionen möglich sind[6], und so vom Grundkörper aus eine Unzahl von Derivaten zugänglich geworden ist, sind bis jetzt am Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation keine Substitutionen bekannt geworden. Nur wenige Abkömmlinge wurden - meist durch direkte symmetrische Synthese analog der Darstellung der Stammverbindung - gewonnen. Dies sei mit der folgenden Zusammenstellung belegt:

		Lit.:	Jahr:
1.)	$[Co(C_5H_5)_2]^+$	23,24	1952
2.)	$[Co(indenyl)_2]^+$	28,29	1953
3.)	$[Co(1\text{-hydroxy-3-methyl-}C_5H_3)_2]^+$	30	1957
4.)	$[Co(CH_3C_5H_4)_2]^+$	31	1959
5.)	$[Co(C_5H_5)(\text{hydroxy-tetramethyl-}C_5)]^+$	32	1959
6.)	$[Co(C_5H_5)(\text{hydroxy-tetraphenyl-}C_5)]^+$	32	1959
7.)	$[Co(C_5H_4COOH)_2]^+$	22	1960
8.)	$[Co(C_5H_3COOHCOO)_2]^-$	22	1960
9.)	$[Co(\text{ -ferrocenyl-benzyl-}C_5H_4)_2]^+$	33	1961
10.)	$[Co(\text{dimethylaminomethyl-}C_5H_4)_2]^+$	33	1961
11.)	$[Co(\text{isopropenyl-}C_5H_4)_2]^+$	33	1961
12.)	$[Co(CH_3CO\text{-}C_5H_4)_2]^+$	33	1961
13.)	$[Co(C_6H_5NN\text{-}C_5H_4)_2]^+$	33	1961
14.)	$[Co(C_5H_5)(C_6H_5\text{-}C_5H_4)]^+$	34	1962

Wie sind nun diese Unterschiede im Substitutionsverhalten

des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions und des Ferrocens zu erklären? Eine chemische Substanz läßt sich unter zwei Aspekten betrachten, einem statischen, welcher die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Struktur und Bindung umfaßt, und einem kinetischen, zu dem die chemischen Eigenschaften, also alle Aussagen über die Reaktivität gerechnet werden müssen. Die Analogie zwischen dem Ferrocen und dem Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation beruht auf der gleichen Elektronenkonfiguration der diamagnetischen Fe^{II}- und Co^{III}-Komplexe, gehört also der statischen Betrachtungsweise zu. Da die beiden Aspekte nur in speziellen Fällen aufeinander zurückgeführt werden können, darf man nicht vom einen auf den anderen schließen. Während beide Cyanokomplexe Anionen sind, handelt es sich bei den zwei Cyclopentadienylverbindungen um einen Neutralkörper und ein Kation. Bei verschiedener Ladung ist aber eine ähnliche Chemie ganz unwahrscheinlich. Die Situation liegt wie bei den klassischen Aromaten:

ANION NEUTRALKÖRPER KATION

Auch hier sind gleiche Struktur- und Bindungsverhältnisse von großen Unterschieden im chemischen Verhalten begleitet[35,36]. Da nun Ferrocen bei Substitutionsversuchen benzolähnlich reagiert[6], wird man für das Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ion ein Verhalten ähnlich wie beim N-Methyl-pyridinium- oder Tropylium-Kation erwarten.

1a) Elektrophile Substitutionen.

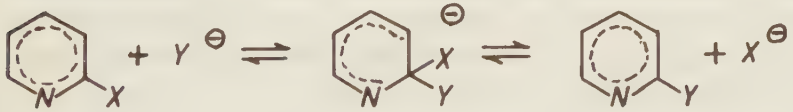
In der obigen Reihe der Aromaten nimmt die Bereitschaft zu elektrophilen Reaktionen von rechts nach links zu. Das Tropylium-Ion läßt sich auch bei langen Zeiten mit D_2SO_4 oder mit

$AlBr_3$ in flüssigem DBr[37], einem der stärksten elektrophilen Agenzien[38], durch das die Perdeuterierung des Benzols fast augenblicklich erreicht wird, nicht deuterieren. Am Benzol sind elektrophile Reaktionen in Fülle bekannt und beim Cyclopentadienylanion tritt statt der Substitution gewöhnlich eine elektrophile Addition ein.

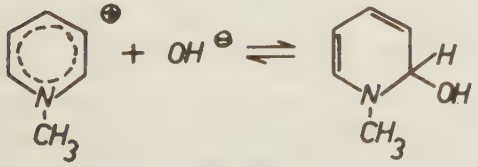
Es entspricht also ganz der Erwartung, daß elektrophile Substitutionen am Di-cycopentadienyl-kobalt(III)-Kation bis jetzt nicht bekannt geworden sind. (Vergl. Abschnitt B1c!)

1b) Nucleophile Substitutionen.

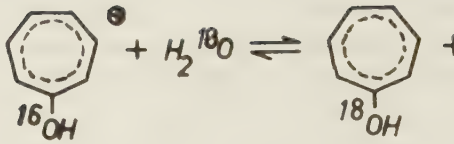
Mit der nucleophilen Substitution[39] verhält es sich gerade umgekehrt. Die Bereitschaft dazu nimmt in der Reihenfolge "Kationen - Neutralkörper - Anionen" ab. Schon die neutralen Aromaten reagieren nur bei geeigneter Aktivierung nach dem üblichen Zwei-Stufen-Mechanismus:



Da sich die Zahl der Ionen bei beiden Reaktionsschritten nicht ändert, wird nur ein geringer Lösungsmitteleinfluß beobachtet. Beim N-Methyl-pyridinium- und Tropylium-Ion[35,36] bewirkt der Angriff eine nucleophile Addition. Bei reversibler Reaktion hängt die Gleichgewichtslage stark von der Polarität und der Acidität der Lösung ab. In unpolarem oder basischem Medium ist das Additionsprodukt begünstigt, unter polaren und sauren Bedingungen sind umgekehrt die freien Ionen bezw. ihre ionischen Substitutionsprodukte bevorzugt.



Lit.: 40)



Lit.: 41)

Im Falle der Addition geht beim Siebenring die Cycloheptatri-"enyl"-Anordnung in die Cycloheptatri-"en"-Struktur über.

Wenn nun beim Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ion die Addition nicht durch eine Ausweichreaktion, etwa eine Reduktion, vereitelt wird, sollten die Additionsprodukte Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Derivate sein. Dabei wäre ein Cyclopentadi-"enyl"-Ring in einen Cyclopentadi-"en"-Liganden umgewandelt worden und durch den Wechsel der Oxydationszahl die Edelgasschale des Zentralatoms erhalten geblieben. Die Produkte sollten ferner in unpolaren Solventien leichter gebildet werden und stabiler gegen einen eventuellen heterolytischen Zerfall sein. (Vergl. Abschnitt B2c und B2d!)

1b$_1$) Nucleophile Additionen an $[Co(C_5H_5)_2]^+$.

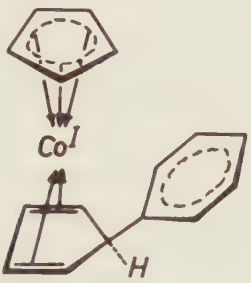
Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-hydroxid ist eine starke Base[23)], die keinerlei Neigung zu einer Pseudobasenbildung zeigt. Auch mit Cyanid in Wasser oder Tetrahydrofuran erhält man keine Addition. Mit Lithium-aluminium-hydrid synthetisierten dagegen Wilkinson und Mitarbeiter das Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)[31)] sowie mit $LiAlD_4$ das analoge Deuterid-Addukt[31)]:

$$[Co(C_5H_5)_2]^+ + H^- \text{ (aus } LiAlH_4) \longrightarrow (C_5H_5)(C_5H_6)Co$$

Zufolge des IR-Spektrums der beiden Verbindungen befindet sich das addierte Hydridion in der endo-Stellung[31)]. Wie sich zeigen ließ, ist die Hydrid-Addition nur ein Spezialfall der nucleophilen Addition, die ganz allgemein mit extrem starken Nucleophilen, etwa mit Lithium-alkylen und -arylen in Äther glatt und schnell eintritt.

So wurde aus $[Co(C_5H_5)_2]ClO_4$ mit Lithiumphenyl in Diäthyläther innerhalb einiger Sekunden ein rotes Produkt gebildet,

das sich in über 90% Ausbeute isolieren ließ. Nach der Analyse handelt es sich um Cyclopentadienyl-(1-endo-phenyl-cyclopentadien)-kobalt(I):



Die Analogie der Synthese zur Darstellung des Grundkörpers und das IR-Spektrum der Substanz (Abschnitt B2b!) beweisen die angegebene Struktur.

Die neue Verbindung läßt sich durch Hochvakuumsublimation im Bereich von 60°C bis etwa 105°C reinigen und schmilzt bei 128-129,5°C. Sie ist in den üblichen organischen Solventien mäßig löslich und in n-Pentan besonders bei tiefen Temperaturen schwerlöslich. Gegen Oxydation ist sie bemerkenswert stabil. Ihre benzolische Lösung wird selbst beim Schütteln mit 30%igem Wasserstoffperoxid nur langsam zersetzt, wobei Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ion nur in minimaler, eben erkennbarer Menge entsteht. Mit alkoholischer Salzsäure wird dagegen rasch freies Co^{2+} gebildet.

Zur Abgrenzung der Anwendbarkeit der Synthese wurden einige qualitative Versuche gemacht. Dabei kam zustatten, daß alle Additionsprodukte die gleiche rote Farbe besitzen müssen, da die 1-endo-ständigen Substituenten an einer Methylengruppe haften, also nicht mit dem Komplexgerüst konjugiert sind, von dem die rote Farbe herrührt. Als weiteres Reaktionsprodukt war Dicyclopentadienyl-kobalt(II)[25] zu erwarten, das sich durch die schwarzbraune Farbe seiner Lösung und deren leichte Oxydierbarkeit zum orangen Kation zu erkennen geben würde. Geprüft wurde die Reaktion von $[Co(C_5H_5)_2]ClO_4$ mit den ätherischen Lösungen

von Lithium-n-butyl, n-Butyl-magnesium-bromid und n-Methyl-magnesium-jodid. Ferner sei auf die Umsetzung mit Natrium-cyclopentadienyl, Natrium-methylcyclopentadienyl und Natrium-indenyl hingewiesen (Abschnitt B3b!). Die Beobachtungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Lithiumalkyle und die genannten Natriumverbindungen reagieren ebenso glatt und einheitlich wie Lithiumphenyl. Der Vorteil der Methode gegenüber der Synthese der gleichen Stoffgruppe nach Wilkinson aus Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) und Alkylhalogeniden[31] liegt in der bequemeren, sehr schonenden und schnellen Durchführung, der Anwendbarkeit des Verfahrens auch in der aromatischen Reihe und der formelmäßig doppelten, praktisch ebenfalls etwa doppelten Ausnützung des Ausgangsmaterials. Grignardverbindungen reagieren weitaus weniger günstig. Dies hat seinen Grund vermutlich in der festeren Koordination des Organyls am Magnesium und in der sterischen Hinderung, die von den festhaftenden Äthermolekülen ausgeübt wird. Jedenfalls entstehen in schleppender Reaktion wechselnde Mengen Additions- und Reduktionsprodukt: Mit Methyl-magnesium-jodid scheint fast nur Dicyclopentadienyl-kobalt(II) zu entstehen, das nach seiner Überführung in $[Co(C_5H_5)_2]Br_3$ im IR-Spektrum keine Methylgruppen erkennen ließ; mit n-Butyl-magnesium-bromid wurde dagegen überwiegend Addition beobachtet, die freilich wegen der längeren Reaktionszeit von Zersetzung begleitet war.

Der Versuch, die Reaktion auch auf Di-indenyl-kobalt(III)-Kation[28,29] zu übertragen, scheiterte: Mit Lithiumphenyl bildeten sich unter Erwärmung sofort braune, polymere Massen. Mit dem etwas milderen Lithium-aluminium-hydrid in Tetrahydrofuran entstand zwar zunächst die rote Lösung eines Hydrid-Addukts, doch polymerisierte die Substanz beim Versuch der Isolierung schon bei Raumtemperatur.

1b$_2$) Zum Problem der nucleophilen Substitution.

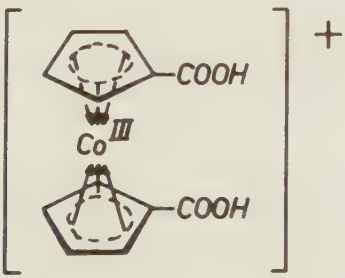
Die beschriebenen Additionen verlaufen ausnahmslos in unpolarem, extrem basischen Medium, so daß nach dem Vergleich mit dem N-Methyl-pyridinium- und Tropylium-Kation eine Wiederausbildung des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Systems - das wäre der zweite Teilschritt der Substitutionsreaktion - nicht zu erwarten ist. Eine Substitution könnte allenfalls in einer getrenn-

ten, zweiten Umsetzung erreicht werden. Wie im Abschnitt B2 zu zeigen sein wird, ist es bis jetzt noch nicht geglückt, den 1-exo-ständigen Wasserstoff der Additionsprodukte abzulösen. Entweder tritt Abspaltung des ganzen Cyclopentadien-Liganden ein oder es wird die 1-endo-Bindung gespalten, so daß man zum Ausgangspunkt, dem $[Co(C_5H_5)_2]^+$, zurückkommt, und die Substitution vereitelt wird.

1c) Der oxydative Abbau von $[Co(C_5H_5)_2]^+$-Derivaten.

Parallel mit der Stabilität gegen elektrophilen Angriff beobachtet man beim Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation eine bei π-Komplexen ungewöhnliche Resistenz gegen radikalische und oxydierende Agenzien[23,24]. So ist das $[Co(C_5H_5)_2]^+$ zum Beispiel stabil gegen ein siedendes HCl/HNO_3-Gemisch und wird selbst von Ozon in Eisessig[42] nur sehr langsam angegriffen. Für analytische Zwecke muß man mit einer Kaliumdisulfat-Schmelze oder durch Abrauchen mit Perchlorsäure aufschließen. Auch ein Gemisch von $HBr/HClO_4$ zerstört den Komplex bei gelindem Erwärmen schnell, wie sich beim Versuch das Perchlorat aus bromidreichen, sauren Lösungen mit Perchlorsäure zu fällen ergab. Immerhin sollten geeignete Derivate einem oxydativen Abbau zugänglich sein.

1,1'-Dimethyl-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Salz[31] wurde mit wäßrig alkalischer $KMnO_4$-Lösung zehn bis fünfzehn Stunden bei 90-100°C gehalten. Das erwartete Oxydationsprodukt, die 1,1'-Dicarboxy-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kationsäure,



ließ sich aus stark saurem Medium als Tribromid fällen, lag also unter diesen Bedingungen als Kation vor.

Durch Verkochen des Tribromids wurde aus Eisessig ein Bromid und aus Wasser nach Zusatz von 70%iger Perchlorsäure ein Perchlorat isoliert. Das in Form gelber bis hellbrauner, kurzer Nadeln anfallende Bromid, $[Co(C_5H_4COOH)_2]Br$, wurde in 68% Ausbeute erhalten. Es zersetzt sich oberhalb etwa 255°C ohne zu schmelzen, löst sich in Wasser gut, in Äthanol mäßig, in Eisessig, aus dem es in kleiner Menge umkristallisiert werden kann, nur schwer und in Aceton kaum. Das Perchlorat, $[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$, läßt sich in Wasser aus dem Bromid in 89% Ausbeute gewinnen. Die derben hellbraunen Kristalle sind bis 275°C stabil und zersetzen sich oberhalb 285°C rasch unter teilweisem Schmelzen und Gasentwicklung. Das Salz ähnelt in seinen Löslichkeitseigenschaften dem Kaliumperchlorat und läßt sich wie dieses aus Wasser vorzüglich umkristallisieren.

Als Derivat der anionischen Form des Oxydationsproduktes wurde aus einer siedend heißen Lösung von $[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$ und Silberperchlorat in Wasser (Molverhältnis 1:2) durch vorsichtiges Zufügen von verdünnter Natronlauge ein gelbes Silbersalz in 74% Ausbeute gefällt. Dieses besaß nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser die merkwürdige Zusammensetzung $Ag[Co(C_5H_4COO)_2].0,5AgClO_4$. Die freien Carboxylatgruppen vermögen offensichtlich weitere Silber(I)-Ionen komplex zu binden. Bei pH > 3,5 fiel ein anderes, braunes Silbersalz, das nicht näher untersucht wurde. Die obige Substanz ist etwas lichtempfindlich und verpufft beim Erhitzen bisweilen. Sie ist bis 250°C stabil und zersetzt sich ab 270°C rasch.

Unter den Bedingungen der alkalischen Permanganatoxydation liegt ebenfalls das Anion vor, was verständlich macht, daß der Komplex durch lange Einwirkung von überschüssigem $KMnO_4$ völlig abgebaut wird, während $[Co(C_5H_5)_2]^+$ nicht oder nur sehr wenig angegriffen wird.

Im Anschluß an diese Versuche hat sich das Dimethyl-Derivat auch mit Ozon zur Dicarbonsäure oxydieren lassen[42].

Di-indenyl-kobalt(III)-Salz wurde ebenfalls in wäßrig alkalischer Lösung bei 95°C sowie in Eisessig bei Raumtemperatur mit Kaliumpermanganat umgesetzt. Das Oxydationsprodukt war dunkelgelb wie alle Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Derivate in wäßriger Lösung, ließ sich aber nicht mit Säure und Tribromid fällen. Beim stufenweisen Übergang von verdünnter Essigsäure bis zu

hochkonzentrierten Eisessig-Wasser-Gemischen unter langsamem Abdampfen und Wiederauffüllen mit Eisessig wurde der Hauptteil der begleitenden Sulfate (K_2SO_4 und $MnSO_4$-Hydrate von der Reduktion des $MnO_2.xH_2O$ mit SO_2) durch mehrfaches Dekantieren abgetrennt, bis im Bodenkörper gelbe Nadeln auftraten. Das beim Abkühlen ausfallende Salzgemisch lieferte nach dem Umkristallisieren aus Wasser in geringer Ausbeute ein gemischtes Mangan-Kobalt-Salz der 1,2,1',2'-Tetracarboxy-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kationsäure. Die Zusammensetzung entsprach folgender Formel:

$$[(0{,}9Mn,\ 0{,}1Co)(H_2O)_6][Co(C_5H_3COOCOOH)_2]_2$$

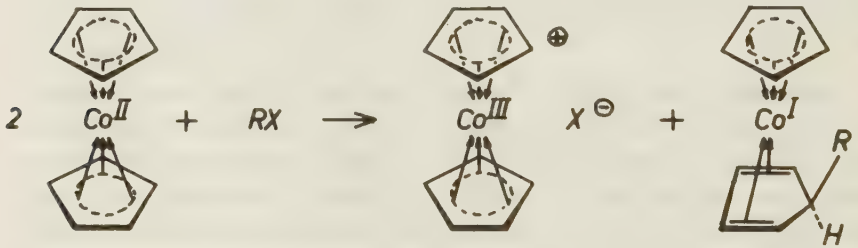
Das Salz ist bis 210°C stabil und zersetzt sich unscharf bei etwa 240°C.

Abbaureaktionen oxydativer Art sind bei π-Komplexen selten, und der beschriebene Methylgruppenabbau ist bis jetzt einzigartig. Bei allen anderen Beispielen liegen nämlich Strukturelemente vor, die den Angriff an der Seitenkette erleichtern und damit das Komplexgerüst schützen. Acetylgruppen in der Ferrocen-[43,44] und in der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Reihe[45] lassen sich mit Jod in Pyridin oder mit Natriumhypochlorit zu Carboxylgruppen abbauen, die olefinische Doppelbindung des Dihydropentalenyl-mangan-tricarbonyl[46] ist mit Kaliumpermanganat spaltbar, und Alkyl- und Hydroxymethyl-ferrocene lassen sich mit aktivem MnO_2 in Cyclohexan zu Oxo-Körpern oxydieren[47]. In diesem letzten Beispiel dürfte es der Nachbargruppeneffekt des Ferrocenkerns sein, der die oxydative Abspaltung eines Hydrid-Ions ermöglicht. Die Synthese des schon eingangs erwähnten 1,1'-Diacetyl-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations erfolgt ebenfalls durch Abbau einer empfindlichen Seitenkette, nämlich durch vorsichtige Ozonolyse des 1,1'-Di-isopropenyl-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions[33].

2) Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Körper.

Die nucleophile Addition am Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation führt zu 1-endo-Derivaten des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I), einer weiteren Klasse von π-Cyclopentadienyl-kobalt-Komplexen. Die ersten Vertreter wurden jedoch durch eine andere Reaktion gefunden:

Bei der Untersuchung der Reaktivität des Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) fanden Wilkinson und Mitarbeiter, daß mit Alkylhalogeniden eine Reaktion eintritt[48]. Katz et al. entdeckten, daß mit Tetrachlorkohlenstoff in lebhafter Reaktion Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid und eine Substanz der Zusammensetzung $Co(C_5H_5)_2CCl_3$ entsteht[49]. Die Arbeitsgruppe von Wilkinson gab dann die Umsetzung mit Methyljodid[31] und mit Trifluorjodmethan[31] an und klärte die Struktur des neuen Verbindungstyps. Danach läßt sich folgendes allgemeines Bildungsschema angeben, dessen vermutlich sehr weiter Gültigkeitsbereich zur Zeit noch nicht abzugrenzen ist:

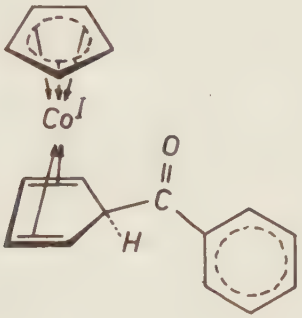


mit RX = CCl_4, CH_3I und CF_3I

2a) Die Reaktion von Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) mit Carbonsäurechloriden.

Zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Carbonsäurechloriden besteht eine entfernte Beziehung, da man ja CCl_4 als Orthokohlensäurechlorid betrachten kann. Es erschien deshalb sinnvoll, Acylhalogenide in die Reaktion einzusetzen. In der Tat wurde mit Benzoylchlorid in ätherischer Lösung nach drei- bis viertägigem Stehen bei Raumtemperatur Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid und in sehr guter Ausbeute Cyclopentadienyl-(1-endo-benzoyl-cyclopentadien)-kobalt(I) erhalten. Die rote, sehr schön kristalline Substanz schmilzt bei 125,5-127°C unter leichter Zersetzung und sublimiert im Hochvakuum ab 95°C. Die Sublimation eignet sich jedoch nicht zur Reinigung, da sie ebenfalls von geringer Zersetzung begleitet ist. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Aceton, Benzol und Pyridin lösen gut, Äther und Äthanol mäßig, Petroläther dagegen nur schlecht. Eisessig gibt

ebenfalls Lösungen, die sich wegen der Säureempfindlichkeit der Substanz ziemlich rasch zersetzen. Auch durch Luft tritt in einigen Stunden Zersetzung ein, während Kristalle nach vier Wochen nicht sichtlich verändert sind. Die Struktur



folgt aus der engen Analogie der Synthese zur Bildung der Trichlormethylverbindung und der anderen 1-endo-Alkyl-Derivate sowie aus dem IR-Spektrum, das im nächsten Abschnitt gegeben wird.

Bei der Übertragung der Reaktion auf Acetylchlorid trat eine Überraschung ein: Die Salzabscheidung war nach drei bis vier Tagen ebenfalls beendet, doch war die Farbe der Lösung braunschwarz geblieben, während mit Benzoylchlorid deutlich ein Umschlag nach Dunkelrot zu beobachten gewesen war. Der Geruch nach Acetylchlorid war trotz der Verwendung eines 50%igen Überschusses (bezogen auf die allgemeine Reaktionsgleichung) verschwunden. Die Aufarbeitung ergab etwas Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) und nur Spuren einer roten Substanz, die nicht zu einer C,H-Analyse ausreichten. Nach den Angaben der Abschnitte B2c und B2d kann man annehmen, daß die zu erwartende, rote Acetylverbindung durch ein weiteres Mol Acetylchlorid zu Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid oxydiert worden ist. Es ist dann verständlich, warum bei völligem Verbrauch des Acetylchlorids noch unumgesetztes Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) nachzuweisen war.

2b) Infrarot-spektroskopische Daten und Struktur.

Die Struktur des Grundkörpers der Reihe, sowie des 1-endo-Deutero- und des 1-endo-Trichlormethyl-Derivates haben Wilkinson et al. mit Hilfe der NMR- und der IR-Spektren[31] geklärt und gezeigt, daß der 1-endo-Wasserstoff des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I) im IR-Spektrum an einer sehr intensiven und ungewöhnlich langwelligen ν_{CH}-Bande bei 2742 cm^{-1} zu erkennen ist.

Die Struktur der beiden neuen Substanzen, des Cyclopentadienyl-(1-endo-phenyl-cyclopentadien)-kobalt(I) und der 1-endo-Benzoyl-Verbindung, ergibt sich aus folgenden Daten des jeweiligen IR-Spektrums:

1) Die beiden Substanzen haben im Bereich von 400-650 cm^{-1}, in dem die für das Komplexgerüst spezifischen Banden, die Ring-Metall-Valenz- und die Ring-Metall-Kipp-Schwingung, liegen, sehr ähnliche Absorptionen wie das Cyclopentadienyl-(1-endo-trichlormethyl-cyclopentadien)-kobalt(I), so daß das gleiche Gerüst angenommen werden kann.

R = CCl_3-	623s,	599s,	504s,	473s,	429s;
R = C_6H_5CO-	593w,	579m,	518s,	477s,	427s;
R = C_6H_5-	609m,	591w,	512s,	466s,	419s.

2) Durch das Fehlen einer langwelligen $\nu_{C\text{-endo-}H}$-Schwingung bei 2700-2800 cm^{-1} wird die endo-Stellung der Substituenten R festgelegt.

3) Die Benzoylverbindung zeigt mit einer sehr starken Absorption bei 1669 cm^{-1} das Vorliegen einer intakten Ketogruppe.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer, Modell 21, mit NaCl- und CsBr-Optik aufgenommen. Die beiden Substanzen wurden im Bereich von 4000-650 cm^{-1} in KBr-Preßlingen und zwischen 650 und 400 cm^{-1} in Nujol-Aufschlämmungen vermessen.

R = C_6H_5CO- : 3064w, 2908w, 1669ss, 1595m, 1576m, 1444s, 1416w, 1402m, 1378w, 1314w, 1282s, 1205ss, 1179m, 1105m, 1067m, 1047w, 1003ss, 995s, 945s, 917m, 886w, 872w, 851w, 836w, 806ss, 794m, 757ss, 739w, 694ss, 648m.

R = C_6H_5- : 3012w, 2890w, 1590m, 1482s, 1445s, 1416w, 1403m, 1377w, 1342w, 1321w, 1294w, 1247w, 1201s, 1174w, 1153w, 1104s, 1075m, 1065s, 1027m, 1004s, 992s, 952w, 942w, 912w, 891w, 856m, 839w, 806ss, 784s, 772w, 749ss, 700ss.

2c) Der Zerfall des Cyclopentadienyl-(1-endo-trichlormethyl-cyclopentadien)-kobalt(I).

Cyclopentadienyl-(1-endo-trichlormethyl-cyclopentadien)-kobalt(I) ist nicht sehr stabil: Die Entdecker geben an, daß sich die Substanz bei 40°C in einigen Stunden zersetzt, und daß Lösungen in Äthanol-Wasser-Gemisch langsam in über 70% Ausbeute Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Salz liefern[49].

Die Nacharbeitung führte zu folgenden zusätzlichen Befunden: Die feste Substanz zerfällt schon bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Wochen zu einer grünen Masse, die im wesentlichen aus Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid besteht. Lösungen in Benzol und Cyclohexen sind stabiler als die Kristalle und sind nach zehn Wochen bei 20°C noch kaum verändert. In Aceton scheiden sich dagegen schon nach wenigen Stunden große, orange Kristalle ab, ein Salz des $[Co(C_5H_5)_2]^+$. Nach acht Wochen ergab die Aufarbeitung eine fast quantitative Ausbeute an Kation. Die Trichlormethylgruppen hatten als Hauptprodukt 1,1,1-Trichlor-2-methyl-propanol-2 gebildet, das an seinem charakteristischen Geruch erkannt und gaschromatographisch durch seine Retentionszeit an drei verschiedenen Säulen identifiziert wurde. Daneben war etwas Chloroform, dagegen kein Hexachloräthan und Tetrachloräthylen entstanden.

In Äthanol war der Zerfall von etwas Zersetzung begleitet, und nach acht Wochen wurden zwischen 75 und 80% Kation und 67% der Trichlormethylgruppen als Chloroform gefunden.

Die extreme Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion beweist als Mechanismus eine Heterolyse und erlaubt die Formulierung folgender Gleichungen:

(1) $Co(C_5H_5)(C_5H_5CCl_3) \longrightarrow [Co(C_5H_5)_2]^+ + [CCl_3]^-$

(2a) $[CCl_3]^- + CH_3COCH_3 \longrightarrow [(CH_3)_2(CCl_3)CO]^-$

(2b) $[CCl_3]^- + C_2H_5OH \longrightarrow CHCl_3 + [C_2H_5O]^-$

Das Auftreten des Trichlormethylanions ist durch die Abfangreaktion in zwei verschiedenen Lösungsmitteln eindeutig nachgewiesen.

2d) Zur Synthese asymmetrischer Derivate des

Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions.

Die Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Körper könnten einen einfachen Weg zu asymmetrisch substituierten Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kationen bieten, wenn es gelänge, den 1-exo-ständigen Wasserstoff abzulösen. Jedoch schon der eben beschriebene Zerfall des Cyclopentadienyl-(1-endo-trichlormethyl-cyclopentadien)-kobalt(1) zeigt eine erstaunliche Neigung zur Abspaltung des 1-endo-Substituenten. In ähnlicher Weise ergab auch die 1-endo-Benzoyl-Verbindung bei der Oxydation mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff, sowie mit Luft in feuchtem Aceton und mit Benzoylchlorid in Benzol bei 80°C stets unsubstituiertes Kation, welches in Wasser aufgenommen wurde, als Tribromid gefällt und durch seinen Schmelzpunkt und in einem Fall IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Eine Vergleichsprobe schmolz genau wie die Produkte nach vorherigem Sintern bei etwa 195°C. Bei der im Kapitel B3 beschriebenen Substanz, $Co_2C_{25}H_{24}$, welche ebenfalls zur Klasse der 1-endo-substituierten $Co(C_5H_5)(C_5H_6)$-Verbindungen gehört, ergibt die Oxydation mit Brom wieder die Abspaltung des 1-endo-Substituenten[50].

Der Vergleich der Additions- und der Abspaltungsreaktionen zeigt, daß beide zur nucleophilen Substitution notwendigen Teilschritte möglich sind. Da jedoch in beiden Fällen die endo-Stellung reagiert kommt man zum Ausgangsprodukt zurück. Nach den bisherigen Befunden scheint daher eine nucleophile Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus - auch in zwei getrennten Umsetzungen - nicht möglich zu sein.

Ein ganz anderer Weg zu asymmetrischen Derivaten des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions könnte in der Metallierung des Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) bestehen, läßt sich doch Ferrocen mit Lithium-n-butyl in Äther bei Raumtemperatur metallieren[6]. Sobald jedoch Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) zu der ätherischen Lithium-n-butyl-Lösung gegeben wurde, bildete sich unter leichter Erwärmung ein hellbrauner, feiner Niederschlag. Carboxylierung und nachfolgende Aufarbeitung auf Carboxy-Derivate des $[Co(C_5H_5)_2]Br_3$ zeigte, daß etwa drei Viertel des Materials zersetzt worden waren. Das isolierte Tribromid ließ im

IR-Spektrum keine Anzeichen einer Carboxylgruppe erkennen. In einem weiteren Ansatz wurde dem Metallierungsgemisch Methyljodid zugesetzt. Wieder wurde ein Tribromid gewonnen, das in der δ_{CH}-Region auf Methylgruppen geprüft wurde. In der Nachbarschaft der intensiven ω_{CC}-Schwingung des Cyclopentadienylrings[51] bei 1412 cm^{-1} fanden sich drei schwache Banden bei 1475, 1449 und 1370 cm^{-1}, von denen die erste weitaus am stärksten war. Es liegt der Schluß nahe, daß nicht Methylierung und damit zuvor Metallierung, sondern eine Butylierung eingetreten war. Die entsprechenden Banden einer Butylgruppe liegen zum Beispiel im n-Butylbromid bei 1466, 1440 und 1382 cm^{-1}, von denen wieder die erste am intensivsten ist.

In diesem Stadium der Untersuchung erhielt der Arbeitskreis eine persönliche Mitteilung von C.Furlani[34], nach der die Behandlung von $Co(C_5H_5)_2$ oder $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5C_5H_5)$ mit Phenylmagnesiumbromid in geringer Ausbeute das Cyclopentadienylphenylcyclopentadienyl-kobalt(II) ergibt. Es ist dies die erste Substitution eines π-Cyclopentadienyl-kobalt-Komplexes, deren Mechanismus allerdings noch völlig ungeklärt ist. Furlanis Befunde legen nahe, daß die oben wahrscheinlich gemachte Bildung des n-Butyl-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions ein zweites Beispiel dieser merkwürdigen Substitutionsreaktion ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Di-cyclopentadienyl-nikkel[52,53] durch das Metallierungsagens ganz glatt zu sehr feinem, grauschwarzem Nickelpulver reduziert wird.

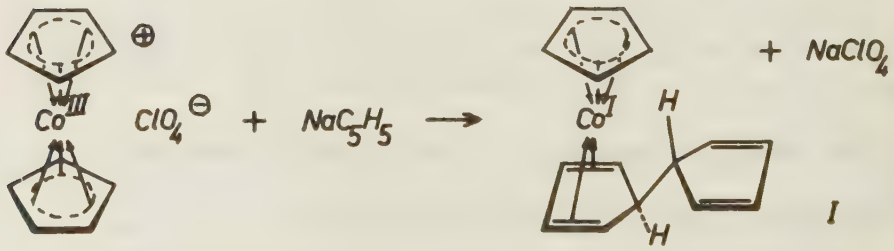
3) Das anomale Produkt $Co_2C_{25}H_{24}$ aus Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Salz und Natriumcyclopentadienyl.

Im Anschluß an die Untersuchung der nucleophilen Addition an das Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation und der chemischen Eigenschaften der Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Derivate ließ sich ein weiteres Problem klären. O.Bekkert[54,55] hatte 1955 $[Co(C_5H_5)_2]^+$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran sowie in flüssigem Ammoniak umgesetzt in der Hoffnung, ein "Kobalt-tricyclopentadienyl" mit interessanten Bindungsverhältnissen zu gewinnen. Stattdessen erhielt er ein anomales Produkt, dem zunächst die Formel $Co_2C_{25}H_{25}$ entsprechend einem

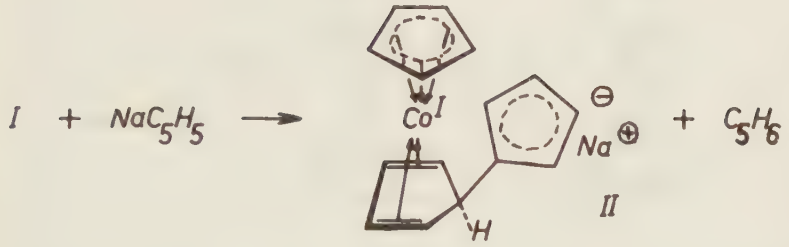
"Di-kobalt-penta-cyclopentadienyl" zugeschrieben wurde. Für die braunrote, kristalline Substanz wurde in festem Zustand Diamagnetismus und in benzolischer Lösung auf der magnetischen Waage Paramagnetismus mit einem Moment von μ_{magn} = 2,06 B.M. gefunden[56]. Das Dipolmoment in Benzol ist $\mu_{el} \approx 0$. Die Molmassenbestimmung ergab gute Werte und damit keinerlei Anzeichen eines Dimerisierungsgleichgewichts. Eine Strukturaufklärung gelang mit Hilfe dieser widersprüchlichen Daten nicht.

3a) Ein Strukturvorschlag.

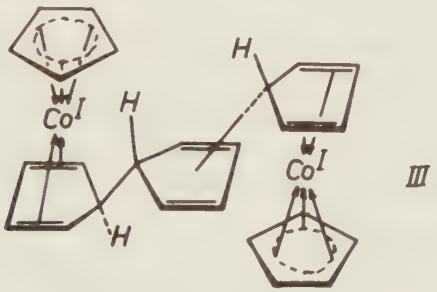
Die Betrachtung des Reaktionsgeschehens enthält häufig den Schlüssel zur Aufklärung komplizierter Strukturen. Die Synthese des Beckertschen Komplexes erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die im Abschnitt B1b$_1$ beschriebenen nucleophilen Additionen. Das Produkt hat die gleiche Farbe wie die Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Derivate. Es liegt also nahe, den Primärschritt der Reaktion in der nucleophilen Addition eines Cyclopentadienyl-Anions an das Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation zu sehen. Das Primärprodukt sollte dann das Cyclopentadienyl-(1-endo-cyclopentadienyl-cyclopentadien)-kobalt(I), I, das heißt ein substituiertes Cyclopentadien sein.



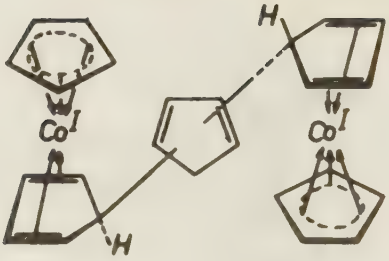
Dieses kann dann mit weiterem Natriumcyclopentadienyl in einer Säure-Basen-Reaktion das Anion II bilden. Diese Protonenabspaltung sollte im Vergleich zum unsubstituierten Cyclopentadien eine Sonderenergie liefern und damit begünstigt sein, da die sterische Wechselwirkung zwischen dem $CoC_{10}H_{10}$-Baustein und dem addierten Cyclopentadienyl-Ring im Anion vermindert ist.



Die Addition eines weiteren Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations führt dann zu einem Produkt III der Zusammensetzung $Co_2C_{25}H_{24}$.



Aus dem hier postulierten Reaktionsgang kann allerdings nicht auf die gegenseitige Stellung der beiden $CoC_{10}H_{10}$-Stücke am mittleren Cyclopentadien-Ring geschlossen werden, obwohl aus sterischen Gründen das 1,3-Produkt wahrscheinlicher als das 1,2-Produkt ist, und eine 1,1-Verknüpfung ausgeschlossen werden kann. Man erkennt dies leicht am Kalottenmodell. Aus den gleichen Gründen, die zuvor für die Bildung des Anions II angeführt wurden, scheint auch eine Tautomerisierung des Mittelringes unter Ausbildung einer unsubstituierten Methylengruppe nahezuliegen, während eine erneute Addition sterisch nicht mehr möglich ist. Die Struktur des Brückenringes bleibt also offen, und die vorgeschlagene, allgemeine Formel IV, der der Name "Bis-(π-cyclopentadienyl-kobalt(I)-π-cyclopentadien-yl-1-endo)-cyclopentadien" entspricht, steht also für mehrere Isomere, zwischen denen mit chemischen Mitteln wohl kaum zu unterscheiden ist.



IV

3b) Argumente zum Strukturvorschlag.

Für die Annahme, daß der Strukturvorschlag IV tatsächlich die Struktur des Beckertschen Produktes wiedergibt, sprechen folgende Befunde:

1) Der postulierte Reaktionsgang enthält nur auch sonst gut belegte Teilschritte.
2) Die UV-Spektren des Produkts und weiterer Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Verbindungen zeigen sehr große Ähnlichkeit, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

$Co(C_5H_5)(1\text{-endo-R-}C_5H_5)$ R = H		R = CCl_3		R = indenyl		$Co_2C_{25}H_{24}$	
Lit.: 31)		Lit.: 31)		Lit.: 59)		Lit.: 59)	
263,8	(5,25)	272,5	(5,12)	266,0	(4,26)	268,5	(4,52)
327	(3,92)	331	(4,24)	328	(3,13)	330	(3,56)
397	(3,72)	400	(4,0)	390	(2,76)	390	(3,17)
-	-	-	-	505	(2,90)	505	(2,44)

3) Wiederholte Analysen an hochgereinigtem Produkt sprechen mehr für $Co_2C_{25}H_{24}$ als für $Co_2C_{25}H_{25}$[50]:

Gef. für IV	C 67,84	H 5,49	Co 26,57	(444)
Ber. für $Co_2C_{25}H_{24}$	C 67,88	H 5,47	Co 26,65	(442,3)
Ber. für $Co_2C_{25}H_{25}$	C 67,73	H 5,68	Co 26,59	(443,3)

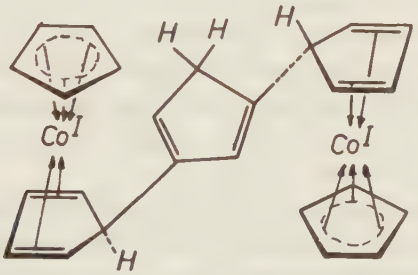
Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt[50,54].

4) Das IR-Spektrum paßt ebenfalls zu einer Formulierung entsprechend IV. Im Bereich der Gerüstschwingungen von 400 bis

650 cm^{-1} zeigt sich eine auffällige Beziehung zu den in Abschnitt B2b angeführten Daten. Einzelheiten findet man bei H.P.Fritz und H.Keller[60].

5) Die chemischen Eigenschaften der Substanz[50] sind die, die man allgemein bei Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Derivaten findet.

Der Strukturvorschlag fordert Diamagnetismus, während alle früheren, im Arbeitskreis diskutierten Strukturen von der Annahme eines ungepaarten Elektrons pro Molekül ausgingen. Die erneute Überprüfung nach der NMR-Methode[60] zeigte, daß die Substanz tatsächlich auch in benzolischer Lösung (!) diamagnetisch ist, und brachte nicht nur die spektroskopische Bestätigung des Vorschlags IV, sondern auch die Aufklärung der Struktur des Mittelringes:



Das vorläufige Ergebnis einer röntgenographischen Untersuchung bestätigte bis jetzt das Vorliegen zweier "sandwich"-artiger $CoC_{10}H_{10}$-Bausteine und eines nicht komplex gebundenen C_5-Ringes, doch ist gerade die Verknüpfung des Mittelringes zu den beiden "sandwich"-Teilen noch ungeklärt[61].

Schließlich sei noch auf die starke sterische Abschirmung hingewiesen, die der Mittelring von den Komplex-Teilen her erfährt. Damit steht in Übereinstimmung, daß die Substanz, obwohl ein Cyclopentadien-Derivat, nicht dimerisiert und nicht mit Maleinanhydrid reagiert. Die beiden Doppelbindungen lassen sich jedoch durch Hydrierung nachweisen. Mit Raney-Nickel bei 100 atm. Wasserstoffdruck und 20°C werden rasch zwei und langsam vier Atome Wasserstoff aufgenommen[50]. Das Produkt, das Tetrahydro-Derivat $Co_2C_{25}H_{28}$, enthält deshalb häufig etwas Dihydroprodukt $Co_2C_{25}H_{26}$. (Lit.: 62)

Setzt man statt NaC_5H_5 das Methylderivat, $NaCH_3C_5H_4$, in die Reaktion ein, so bildet sich ein anomales Produkt $Co_2C_{26}H_{26}$ = $[Co(C_5H_5)_2]_2C_5H_3CH_3$, wie es nach dem postulierten Reaktionsablauf zu erwarten ist[62]. Beim Inden reicht die Acidität des Methylenwasserstoffs dagegen nicht zu der anomalen Synthese aus: Es bildet sich in einer einfachen nucleophilen Addition ein 1:1-Addukt der Formel $CoC_{19}H_{17}$[60,62].

3c) Zur Möglichkeit der Bildung weiterer anomaler Additionsprodukte.

Die π-Aromaten-Metall-Kationen reagieren mit Nucleophilen keineswegs einheitlich. Die wichtigsten Reaktionsweisen sind die folgenden:

(1) Reduktion; meist bei paramagnetischen Kationen, deren Metalle weniger Elektronen aufweisen, als der Edelgasschale entspricht, wie zum Beispiel $[Fe(C_5H_5)_2]^+$ [63] und ebenso $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ [64]; selten auch bei diamagnetischen Kationen wie bei $[(C_7H_7)Cr(CO)_3]^+$ mit einigen speziellen Anionen[65] und bei der Reaktion des $[Co(C_5H_5)_2]^+$ mit Methyl-magnesium-jodid-Grignard.

(2) Normale nucleophile Addition; sehr allgemein bei komplexen Kationen, deren Zentralmetall Edelgasschale aufweist. Sind auch Carbonylgruppen im Kation, so kann entweder nucleophile Addition am Kohlenwasserstoffliganden eintreten, wie etwa an $[(C_7H_7)Cr(CO)_3]^+$ [66] und $[(C_6H_6)Mn(CO)_3]^+$ [20] belegt ist, oder es erfolgt die sogenannte Basenreaktion[67], die als nucleophile Addition am Carbonylkohlenstoff (an die sich Folgereaktionen anschließen) gedeutet werden kann. Dieses neue Konzept über den Verlauf der Basenreaktion erhellt die bislang schwer verständlichen "Redox"-Prozesse, die in den Bruttogleichungen der Basenreaktion auftreten. Dies sei am Beispiel des Mangan-hexacarbonyl-Kations verdeutlicht[68]:

$$[Mn(CO)_6]^+ + [OH]^- \longrightarrow \{Mn(CO)_5(COOH)\}$$
$$\{Mn(CO)_5(COOH)\} + [OH]^- \longrightarrow [Mn(CO)_5]^- + CO_2 + H_2O$$

(3) Anomale Addition; bis jetzt nur am $[Co(C_5H_5)_2]^+$ bekannt. Nach dem Vorangegangenen wird eine anomale Addition am ehesten bei solchen Kationen zu finden sein, die mit Lithiumphenyl die

normale Additionsreaktion geben. Ein weiteres Beispiel dieser Art könnte vielleicht im Cyclopentadienyl-benzol-eisen(II)-Kation[69,70] gefunden werden.

Zum Abschluß seien noch einige vorläufige Versuche notiert, die zu diesem Thema angestellt wurden. Cyclopentadienyl-mesitylen-eisen(II)-trijodid[69,70] wurde mit Natriumcyclopentadienyl in Toluol umgesetzt. Dabei entstand ein rotes Produkt. Da sich mit Lithiumphenyl ebenfalls ein rotes Additionsprodukt, Cyclopentadienyl-(phenyl-cyclohexadienyl)-eisen(II)[70], bildet, darf man annehmen, daß auch mit NaC_5H_5 Addition eingetreten war, deren Untersuchung sicher einen wertvollen Beitrag zum Problem des $Co_2C_{25}H_{24}$ liefern würde.

Bis-triphenylphosphin-nickel-chlorid[71] und Bis-triphenylphosphin-kobalt(II)-chlorid[72] wurden mit NaC_5H_5 bei Raumtemperatur in Benzol gerührt. Diese Versuche gingen von der Vorstellung aus, daß sich intermediär ein Cyclopentadienyl-metall-bis-triphenylphosphin-Kation bilden könnte, also beim Nickel ein Kation mit Edelgasschale und im Falle des Kobalts eines mit einem Elektron zu wenig. Stattdessen bildete sich aus dem Kobalt-Komplex sofort Di-cyclopentadienyl-kobalt(II); auch in Tetrahydrofuran war das Bild genau das gleiche. Die Nickel-Verbindung gab rote instabile Kristalle, deren Lösung im Verlauf von etwa vierzehn Tagen grün wurde und dann Di-cyclopentadienyl-nickel(II)[52,53] und Triphenylphosphin enthielt. Das labile Zwischenprodukt konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Da man wegen der Umlagerung zu Di-cyclopentadienyl-nickel zwei Cyclopentadienylgruppen je Nickelatom annehmen muß, liegen für das rote Zwischenprodukt besonders zwei Strukturen nahe, $(C_{18}H_{15}P)_2Ni(\sigma\text{-}C_5H_5)_2$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(PC_{18}H_{15})(\sigma\text{-}C_5H_5)$. Die erste Substanz ist vom Typ der gelben Chattschen Bis-phosphin-nickel-diorganyle[73] und scheidet wegen der Farbe aus. Die zweite dagegen dürfte als Komplex des fünfbindigen Nickel(II) rot sein und ist daher recht wahrscheinlich mit dem Zwischenprodukt identisch.

C. ALLGEMEINER TEIL II.

UNTERSUCHUNGEN ZUR ACETYLIERUNG EINIGER BENZOL-CHROM-TRICARBONYL-DERIVATE.

Wie R.Riemschneider und Mitarbeiter[76] sowie R.Ercoli, F.Calderazzo und E.Mantica[77] unabhängig voneinander entdeckt haben, läßt sich Benzol-chrom-tricarbonyl[13-16] acetylieren. Toluol-[76,77] und Äthylbenzol-chrom-tricarbonyl[76] sind ebenfalls nach Friedel und Crafts acetylierbar, doch liegen über die Produkte außer einer C,H-Analyse[76] keine Angaben vor.

In der Ferrocenchemie stellt die Friedel-Crafts-Acylierung zweifellos das wichtigste Verfahren zur Gewinnung organischer Derivate dar[6] und es erheben sich daher für die Benzol-chrom-tricarbonyl-Reihe zwei Fragen: Welchen Anwendungsbereich hat die Acylierungsreaktion? Welche Effekte bestimmen Reaktivität und Orientierung?

1) Eine neue Synthese für die Chrom-tricarbonyl-Derivate niedrigsiedender Aromaten.

Die Aromaten-chrom-tricarbonyl-Synthesen sind alle verschiedene Durchführungen der gleichen Substitution:

$$Cr(CO)_6 + Ar \longrightarrow ArCr(CO)_3 + 3\ CO$$

Bei vielen Aromaten ist Whitings Rückflußmethode[78] das beste Verfahren, doch machen, da die Kochpunkte zu tief liegen, Benzol, Toluol und Fluorbenzol durch lange Reaktionszeiten Mühe. Die Darstellung im geschlossenen System bei höherer Temperatur führt nicht zu besonders guten Ergebnissen, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt[14].

Auf Anregung von K.Öfele[79] wurde folgende Methode versucht: Die Reaktion wurde zwar im Autoklaven bei hoher Temperatur durchgeführt, doch wurde das entstehende Kohlenoxid durch ein Nadelventil abgelassen und so dem Gleichgewicht entzogen. Dabei entweicht kein Chromhexacarbonyl und kein Aromat, da es sich um eine Effusion handelt. Zunächst wurden im 100ml-Autoklaven 5,5 g $Cr(CO)_6$ in fünf Stunden bei 245°C mit Benzol umgesetzt, und über 90% Ausbeute an Benzol-chrom-tricarbonyl erhalten.

Zweifelsohne kann dieses Verfahren als das zur Zeit beste empfohlen werden. In analoger Weise wurde Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl in über 90% Ausbeute gewonnen, was im Vergleich zu den 23% nach der Rückflußmethode[78] eine beachtliche Verbesserung bedeutet. Auch beim Toluol dürfte man noch eine beträchtliche Einsparung an Zeit und Mühe erzielen.

2) Die Isomerenverteilung bei der Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls und des freien Toluols.

In dieser Arbeit wurde zunächst die Isomerenverteilung bei der oben erwähnten Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls und zum Vergleich auch des freien Toluols untersucht, um erstmals Aussagen über Orientierungseffekte bei elektrophilen Substitutionen an π-gebundenen Benzolderivaten zu gewinnen. Relative Reaktivitäten verschiedener Ringpositionen wurden im Gebiet der Aromaten-metall-π-Komplexe bis jetzt nur an Cyclopentadienyl-Körpern - nämlich für die Acetylierung an einigen wenigen Ferrocenderivaten[80-82] und am Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl[83] - bestimmt. Beim Toluol-chrom-tricarbonyl ergeben sich wegen der viel größeren Empfindlichkeit zwar zusätzliche Fehlerquellen und Schwierigkeiten, doch bietet sich in der Benzol-chrom-tricarbonyl-Reihe der Vorteil eines direkten Vergleichs mit dem freien Aromaten, so daß die Wirkung des Chrom-tricarbonyl-Bausteins auf das aromatische System unmittelbar aus der veränderten Isomerenverteilung abgelesen werden kann.

Um einen unverfälschten Vergleich zu ermöglichen, wurden sämtliche Ansätze unter standardisierten Bedingungen unter N_2 durchgeführt: Zunächst wurden nach der Perrier-Variante[84] der Friedel-Crafts-Ketonsynthese bei tiefer Temperatur Acetylchlorid und Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff vereinigt, dann auf 25,0°C temperiert, und das Toluol-chrom-tricarbonyl bzw. das Toluol in CS_2-Lösung in 30 min zugetropft und weitere 60 Minuten gerührt. Danach wurde die Reaktion durch die Hydrolyse abgebrochen. Die Mengen betrugen jeweils:

RH : CH_3COCl : $AlBr_3$ =

5 mMol in 10 ml CS_2 : 10 mMol : 15 mMol in 5 ml CS_2.

Dadurch konnten auch die Umsätze in einfacher Weise verglichen und als Maß für die Reaktivität genommen werden.

(1) $CH_3COCl + AlBr_3 \xrightarrow[-60^\circ]{CS_2} CH_3COX.AlX_3$

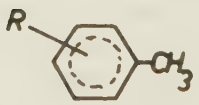
(2) $CH_3COX.AlX + RH \xrightarrow[25,0^\circ]{CS_2} CH_3CO\text{-}R.AlX_3 + HX$

mit X = Cl,Br und RH = $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ und $CH_3C_6H_5$

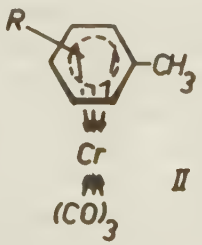
2a) Die Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls.

Bei der Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls erhält man eine tiefviolette Reaktionslösung. Nach der Hydrolyse sind in der organischen Phase (CH_2Cl_2 mit etwas CS_2) hauptsächlich Toluol, die drei isomeren "Acetyl-toluole" (= Methyl-acetophenone) und die vier entsprechenden Chrom-tricarbonyl-Derivate enthalten, die durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit n-Hexan getrennt und durch wachsende Benzolzusätze in 70-90 Stunden eluiert wurden.

Die Substanzen seien wie folgt bezeichnet:



I



II

I) Aromaten:
I-H) R = H; Toluol;
I-o,m,p) R = o,m,p-CH_3CO-; o,m,p-Methylacetophenon;
II) Aromaten-chrom-tricarbonyle:
II-H) Toluol-chrom-tricarbonyl;
II-o,m,p) o,m,p-Methylacetophenon-chrom-tricarbonyl.
Bei der Eluierung wurden vier Zonen "Z1 bis Z4" aufgefangen:
Z1 mit unumgesetztem Toluol-chrom-tricarbonyl, II-H;
Z2 mit I-o, I-m, I-p; Z3 mit II-o; Z4 mit II-m + II-p.

Bei sorgsamer Arbeit läßt sich Z3 sauber von Z4 abtrennen und wird zuerst eluiert. Dies entspricht der Erfahrung in der Ferrocen-Reihe: Stets wandert auch dort das 1,2-Isomere, in dem sich Alkyl- und Acylgruppe sterisch hindern, schneller[80-82].

In einem Ansatz A wurden die einzelnen Produkte isoliert und durch Kombination von Gaschromatographie und IR-Spektroskopie identifiziert. Das komplexe Material der Zonen Z3 und Z4 wurde gewogen. Z3 enthielt das o-Methylacetophenon-chrom-tricarbonyl, II-o; Z4 enthielt ein Gemisch von II-m und II-p, aus dem durch zweimalige Kristallisation fast reines p-Methylacetophenon, II-p, erhalten wurde. Dessen Eigenschaften waren von einer authentischen Probe aus $Cr(CO)_6$ und I-p bekannt. Die Mutterlaugen der beiden Kristallisationen wurden durch Photooxydation zersetzt und das Mengenverhältnis der Ketone darin, I-m : I-p, gaschromatographisch bestimmt. Insgesamt ergab sich für die Isomerenverteilung aus Ansatz A in Prozenten:

o : m : p = 38,6 : 14,8 : 46,6

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanzen gegen Licht und Oxydation sind bei dieser Methode A auch nach der Trennung von Z3 und Z4 kleine Verluste unvermeidlich, welche zu einer Verzerrung der Mengenverhältnisse führen können. Deshalb wurden in einem Ansatz B die Fraktionen Z3 und Z4 jeweils duch Photooxydation zersetzt und das erhaltene Chrom(III)-oxid-hydrat durch Verglühen als Cr_2O_3 quantitativ bestimmt. Diese genaue Methode B ergab in guter Übereinstimmung mit Ansatz A:

o : (m+p) = 39,0 : 61,0

Mit dem weniger genauen m:p-Verhältnis von Ansatz A erhält man schließlich für die Isomerenverteilung:

o : m : p = 39 : 15 : 46

Durch Abwiegen des zurückgewonnenen, unumgesetzten Toluol-chrom-tricarbonyls, II-H, wurde der Umsatz zu 32% und, bezogen auf diesen, die Ausbeute an Methylacetophenon-chrom-tricarbonylen zu 58% bestimmt. Der Rest unterliegt größtenteils der Zersetzung während der Acetylierung.

2b) Die Acetylierung des Toluols.

Zum Vergleich wurde das freie Toluol ebenfalls untersucht. Im allgemeinen wird angenommen, daß bei der Acetylierung des Toluols praktisch ausschließlich para-Substitution[85-87] eintritt. Wir fanden dagegen unter wechselnden Bedingungen beträchtliche Mengen ortho-Isomeres. Der Standardansatz lieferte nach der gaschromatographischen Abschätzung ~8% o-Methylacetophenon, bezogen auf 100% Methylacetophenon-Gemisch. Die ortho-Fraktion wurde an KBr adsorbiert[88] und durch ihr IR-Spektrum mit einer authentischen Probe identifiziert. Das meta-Isomere kann, wie ein Test zeigte, neben einer großen Menge para-Keton mit der uns zur Verfügung stehenden Säule nicht gefunden werden.

Unser Schätzwert liegt in der gleichen Größenordnung wie der von H.C.Brown und F.R.Jensen[89] bei der Benzoylierung des Toluols bestimmte ortho-Anteil. Sie erhielten in Benzoylchlorid als Lösungsmittel bei 25,0°C die folgenden Prozentsätze der drei isomeren Methylbenzophenone:

o : m : p = 9,3 : 1,45 : 89,3

2c) Vergleich der Acetylierung des Toluols und seines Chrom-tricarbonyl-Derivates.

Toluol-chrom-tricarbonyl reagiert viel langsamer als Toluol, wie die Umsätze von 32% bzw. ~100% (> 93%) lehren. Die Isomerenverteilung für die Acetylierung des am Metall π-gebundenen Toluols zeigt im Vergleich zum freien Toluol zwei wesentliche Unterschiede: a) Der ortho-Anteil ist mit 39% stark erhöht. b) Der Prozentsatz der meta-Substitution ist mit 15% ein Vielfaches des in der aromatischen Reihe meist bei 0-4% liegenden Wertes[90]; jedoch ist der ortho-para-dirigierende Effekt der Methylgruppe noch deutlich ausgeprägt.

Zur Deutung sei vom Benzol-chrom-tricarbonyl ausgegangen. Der Benzolring erfährt durch die Bindung einer Chrom-tricarbonyl-Gruppe von einer Seite eine sterische Abschirmung und erhält eine positive Partialladung[78]. Diese beiden Effekte sind für alle Ringkohlenstoffatome gleich, da die sechs Positionen nach IR- und Röntgenbeugungsdaten (siehe unten!) äquivalent

sind. Denkt man sich jetzt eine Methylgruppe eingeführt, so treten zusätzliche elektronische und sterische Effekte auf.

Der induktive Effekt der Methylgruppe breitet sich im Toluol - nach C.K.Ingold - entsprechend der verschiedenen Polarisierbarkeit der σ- und π-Elektronen nach $o > p \gg m$ über die Ringpositionen aus[90]. In analoger Weise pflanzt er sich im Toluol-chrom-tricarbonyl hauptsächlich durch die π- und d-Elektronen durch das ganze Molekül fort, wie aus den Dipolmomenten[91,92] und den ν_{CO}-Frequenzen[93] der Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivate folgt.

Nach der Analyse des IR-Spektrums des Benzol-chrom-tricarbonyls[94] ist das Prinzip der lokalen Symmetrie[95] auf den Benzol-Teil des Moleküls nicht anwendbar; es folgt vielmehr C_{3v}-Symmetrie auch für den C_6H_6-Baustein. Die dreizählige Verzerrung, wie sie für das Di-benzol-chrom auch durch eine Röntgenstrukturanalyse mit C-C-Abständen von abwechselnd 1,36 und 1,45 Å[96] nachgewiesen wurde, konnte aber in der zweidimensionalen Fourier-Analyse beim Benzol-chrom-tricarbonyl bisher nicht gefunden werden: Die Autoren gaben innerhalb der Fehlergrenzen gleiche C-C-Abstände von 1,40 ± 0,04 Å an[97-99]. Damit ist die Fehlergrenze etwa so groß wie die Unterschiede im Di-benzol-chrom und erlaubt keine Gegenaussage gegen den infrarot-spektroskopischen Befund einer C_{3v}-Symmetrie des C_6H_6-Liganden.

Es liegt nun nahe anzunehmen, daß mit der dreizähligen Verzerrung des C_6H_6-Ringes in Richtung des Cyclohexatriens eine teilweise Aufhebung der Delokalisierung der π-Elektronen verbunden ist. Damit wird der induktive Methylgruppeneffekt schlechter über den Ring verteilt werden, das heißt gegenüber dem Toluol wird neben einer gewissen Nivellierung der Unterschiede die ortho-Position viel ausgeprägter begünstigt. Das ist genau der Experimentalbefund. (Von einer Diskussion des hyperkonjugativen Effekts sei abgesehen. Man erhält damit bei der elektrophilen Substitution der Alkylbenzole falsche Schlüsse[90]. Ganz allgemein ist ja die Bedeutung dieses Effektes noch offen[100,101].)

Die sterischen Effekte wirken in ähnlicher Richtung: Die Methylgruppe übt wie im freien Toluol einen starken und direkten, sterischen Effekt auf die ortho-Position aus, der wegen der wahrscheinlich leicht vergrößerten[96-99] und alternierenden[94]

C-C-Abstände, etwas vermindert sein sollte. Hinzu kommt die schon erwähnte Abschirmung der einen Ringseite durch die Chromtricarbonyl-Gruppe, also eine unspezifische sterische Hinderung. Insgesamt wird eine Verwischung der Unterschiede und ein Anwachsen des ortho-Anteils bewirkt. Ein indirekter sterischer Effekt durch eine Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und der $Cr(CO)_3$-Gruppe kann vernachlässigt werden, da die Abstände des Methyl-Kohlenstoffatoms zur nächsten Carbonylgruppe zu $\overline{CC}$ = 3,4 Å und $\overline{CO}$ = 3,9 Å abgeschätzt werden können.

So gut nun die Isomerenverteilung durch die Annahme einer teilweisen Fixierung der π-Elektronen erklärt werden kann, so darf man doch nicht umgekehrt auf die dreizählige Verzerrung zurückschließen, da die Überlegungen nur qualitativ sind, und die sterischen und elektronischen Effekte gleichgerichtet sind. Das wäre allenfalls an Hand eines sehr unfangreichen Beobachtungsmaterials möglich.

3) Acetylierungsversuche an Anisol-chrom-tricarbonyl und Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl.

Substituenten starken mesomeren Effekts sollten sich viel ausgeprägter als Alkyle auf die Isomerenverteilung auswirken. Für die Wahl des Erstsubstituenten sind im weiteren folgende Bedingungen zu stellen:

(1) Der Erstsubstituent muß vom ortho-para-dirigierenden Typ sein, da bei Gruppen, die wie CH_3CO- oder CH_3OOC- in die meta-Stellung lenken, die Acetylierung gewöhnlich verhindert wird.

(2) Der Substituent darf keinen aciden Wasserstoff enthalten, da sonst mit $AlBr_3$ Bromwasserstoff entwickelt wird, und der Komplex dadurch zerstört wird.

(3) Er darf durch Aluminiumbromid nicht verändert werden.

Die Bedingungen (1) und (2) werden von R_2N-, RO- und F- erfüllt, wenn R eine Alkylgruppe ist. Die Forderung (3) bringt eine weitere Einschränkung. In der Benzol-Reihe beobachtet man bei Dialkylamino- und Alkoxy-Gruppen in der Regel eine teilweise Abspaltung der Alkyle. Bei Fluorbenzolderivaten kann bei $AlBr_3$-Katalyse unter Umständen eine reduktive Defluorierung[102] eintreten. Auch muß an die Möglichkeit eines Fluor-Brom-Aus-

tausches im Sinne einer nucleophilen Substitution gedacht werden, reagiert doch Chlorbenzol-chrom-tricarbonyl mit Natriummethylat glatt zu Anisol-chrom-tricarbonyl[78]. Es muß also geprüft werden, wie weit die Bedingung (3) bei diesen Substituenten erfüllt ist.

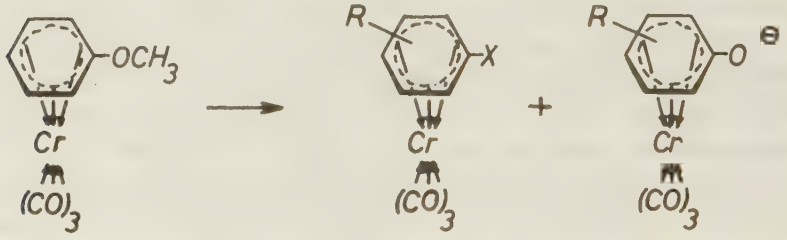
3a) Acetylierungsversuche an Anisol-chrom-tricarbonyl.

Anisol-chrom-tricarbonyl wurde unter fast den gleichen Bedingungen wie das Toluol-Derivat der Acetylierung unterworfen. Dabei entsteht ein sehr kompliziertes Reaktionsgemisch, wie die chromatographische Trennung zeigte.

Bevor Einzelheiten beschrieben werden, soll diskutiert werden, unter welchen Umständen eine Substitution eine sinnvolle Bestimmung der Isomerenverteilung erlaubt. Da es sich um eine ihrem Wesen nach analytische Arbeit handelt, dürfen außer dem Ausgangsmaterial und den substituierten Verbindungen keine weiteren Folgeprodukte auftreten. Ferner müssen alle beteiligten Substanzen quantitativ bestimmt werden, so daß über das gesamte eingesetzte Material Rechenschaft gegeben werden kann. Diese Bedingungen sind in der Benzol-chrom-tricarbonyl-Reihe ganz grundsätzlich nicht erfüllbar, da die Acetylierung unter Halogenwasserstoff-Entwicklung und damit unter Zerstörung eines Teils der Komplexe abläuft. Wenn im vorangegangenen Kapitel C2 trotzdem für das Toluol-chrom-tricarbonyl eine Isomerenverteilung angegeben wurde, so konnte das in Form einer Näherung nur deshalb sinnvoll geschehen, weil die im Vergleich zum freien Toluol erhaltenen Unterschiede so beträchtlich waren, daß trotz der Ausbeute von nur 58% noch eindeutige Schlüsse gezogen werden konnten. Die saure Abspaltung der $Cr(CO)_3$-Gruppe war im wesentlichen die einzige Nebenreaktion.

Beim Anisol-chrom-tricarbonyl jedoch dominieren die Produkte der Ätherspaltung und die Methoxyacetophenone treten nur in geringen Mengen auf, so daß an die Ermittlung einer Isomerenverteilung nicht gedacht werden konnte. Die folgenden Ausführungen sollen dies deutlich machen, und im übrigen sind die Einzelheiten lediglich als Hinweise für eine eventuelle präparative Bearbeitung der Acetylierungsreaktion aufzufassen.

Bei der chromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches ergaben sich entsprechend den Elutionsmitteln vier Gruppen von Substanzen. Die erste wurde mit Hexan-Benzol-Gemisch eluiert. In geringen Abständen wurden etwa sieben gelbe Zonen erhalten, von denen allerdings nur die vierte eine nennenswerte Menge Material enthielt, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum das unumgesetzte Anisol-chrom-tricarbonyl war. Die große Zahl von Substanzen in diesem ersten Teil der Chromatographie läßt darauf schließen, daß wahrscheinlich an beiden C-O-Bindungen Ätherspaltung eingetreten ist, und zudem die abgespaltenen Methylgruppen methyliert haben:



mit $R = H, CH_3$ und $X = Cl, Br$

Mit Benzol-Äther-Gemischen wurde die erste orangerote Zone, vermutlich eine kleine Menge Methoxyacetophenon-chrom-tricarbonyl, erhalten. Nachdem dem Eluierungsmittel etwa 5% Methanol zugemischt wurden, setzte die Wanderung einer dritten Gruppe von Banden, einer schwachen, gelben und einer blassen, bräunlichen ein. Nach insgesamt 70 Stunden wurde abgebrochen. Der größte Teil des Produkts war noch immer am Säulenkopf in Form einer Überlagerung von drei Banden hartnäckig festgehalten. Zweifelsohne handelt es sich bei der ersten, einer intensiven, tiefgelben Zone, um Phenol-chrom-tricarbonyl, während die folgenden eine starke, ziegelrote und eine kräftige, braunrote auf den obersten vier Zentimetern dessen Acetylierungsprodukte sein dürften.

Das Auftreten orangeroter und roter Produkte beweist, daß die Acetylierung möglich ist. Die Farbe ist ein sehr sicheres Indiz, da nur diejenigen Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivate

orange sind, in denen der aromatische Ring des Komplexes mit einem π-Elektronensystem konjugiert ist wie beim Benzoeester und Acetophenon, beim Biphenyl, Naphthalin und Stilben.

Nach der Menge des unverbrauchten Anisol-chrom-tricarbonyls betrug der Gesamtumsatz 76%.

3b) Acetylierungsversuch an Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl.

Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl schien anfangs geeigneter als der Anisol-Komplex, insbesondere nachdem eine brauchbare Synthese größere Mengen davon zugänglich gemacht hatte. Sobald aber das tiefgekühlte Acetylierungsgemisch in den Thermostaten gebracht wurde, setzte eine stürmische Kohlenoxid-Entwicklung ein, die mit einem Gasometer messend verfolgt wurde. Nach wenigen Minuten war das Ausgangsmaterial zu mehr als der Hälfte zerstört. Arbeitete man nach 19 Stunden in der üblichen Weise auf, so gab die Chromatographie 18% unverbrauchtes Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl mit allerdings ziemlich verschlechtertem Schmelzpunkt. Da die Zersetzung 64% betragen hatte, konnte mit höchstens 18% Acetylierungsprodukten gerechnet werden. Tatsächlich ließen sich zwei schwache, orangerote Zonen entwickeln, die jedoch beide zusammen mit den freien Ketonen austraten, so daß keine Isolierung gelang. Es ist demnach die Acetylgruppe weit mehr als die $Cr(CO)_3$-Gruppe für die Adsorption verantwortlich, und durch den weiteren Substituenten mit großem Partialmoment, das Fluoratom, werden die Unterschiede vollends zu klein für eine Trennung.

Es stellte sich natürlich die Frage, ob allein schon Aluminiumbromid die Zersetzung bewirkt. Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl wurde deshalb unter den üblichen Bedingungen in Schwefelkohlenstoff mit $AlBr_3$ unter Zusatz von etwas Benzol gerührt. Nach 20 Stunden waren allmählich 4% Kohlenoxid entwichen. Der Komplex wird also erst durch die gleichzeitige Anwesenheit des Acetylchlorids zerstört. Auch tritt keine Kondensation mit dem zugesetzten Benzol ein; man hätte in diesem Fall eine äquivalente Menge CO und Cr^{3+} beobachten müssen.

Nach den angeführten Beobachtungen gilt für das Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl wie beim Anisol-Komplex, daß schlüssige Werte für die Isomerenverteilung (unter den gewählten Standardbedingungen) nicht zu gewinnen sind.

4) Präparativer Ausblick.

Den Untersuchungen zur Acetylierung der Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivate lag keine präparative Absicht zugrunde. Dennoch erlauben die Befunde der Kapitel C2 und C3 einen Beitrag zu der Frage nach dem Wert der Friedel-Crafts-Acylierung für Synthesen in der Reihe der Chrom-tricarbonyl-Komplexe.

Acetophenon-chrom-tricarbonyl ist nach dem Rückflußverfahren in 35% Ausbeute zugänglich[78]. Die Acetylierung des Benzol-chrom-tricarbonyls[76,77] liefert bessere Ausbeuten und ist bequemer, wenn nur das Ausgangsmaterial einfach und in guter Ausbeute erhalten werden kann. Diese Voraussetzung ist durch die neue Synthese des Benzol-chrom-tricarbonyl (Kapitel C1) in idealer Weise erfüllt. Dasselbe dürfte auch für alle Alkylderivate gelten, sofern nur eine Sorte von reaktionsfähigen Stellungen vorliegt, wie bei den Chrom-tricarbonyl-Derivaten folgender Aromaten: p-Xylol, Mesitylen, den Tetramethylbenzolen, Pentamethylbenzol und wahrscheinlich auch bei p-Cymol und Tetralin, wo zwei verschiedene Positionen vorliegen, von denen eine sterisch stark behindert ist.

Über den Einfluß von Substituenten mit Heteroatomen ist außer den Angaben in Kapitel C3 nichts bekannt. Man kann nach den Erfahrungen am Anisol-chrom-tricarbonyl jedoch annehmen, daß die Acetylierung von Phenolacetat-chrom-tricarbonyl[78] bzw. die Fries-Umlagerung möglich ist und bei geeigneten Derivaten auch präparativ nutzbar gemacht werden kann.

D.EXPERIMENTELLER TEIL.

Vorbemerkung.

π-Komplexe sind in der Regel luftempfindlich. Sämtliche Arbeiten damit müssen daher unter sorgfältigem N_2-Schutz ausgeführt werden, auch wenn das im folgenden nicht ausdrücklich erwähnt ist. Ausgenommen sind davon alle $[Co(C_5H_5)_2]$-Salze, die auch bei erhöhter Temperatur völlig beständig gegen Luft sind. In kristallisierter Form können die meisten Substanzen bei Raumtemperatur wenigstens einige Zeit an Luft gehandhabt oder sogar aufbewahrt werden, während bei Lösungen der N_2-Schutz selten entbehrlich ist.

1) $Co(C_5H_5)_2$.

wird am besten durch Umsetzung von wasserfreiem $CoCl_2$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran nach Wilkinson et al.[48] gewonnen. Die Verwendung von feinem Natriumpulver erweist sich dabei als sehr zeitsparend.

2) $[Co(C_5H_5)_2]^+$-Salze[24],

werden aus $Co(C_5H_5)_2$ durch Oxydation gewonnen, indem man zum Beispiel in einen Kolben mit Wasser und Benzol Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) einträgt und unter Zusatz von einem Äquivalent Säure einen kräftigen Luftstrom durchleitet. Aus der wäßrigen Phase kann man dann mit konz. $HClO_4$ das Perchlorat fällen, das am besten aus Äthanol umkristallisiert wird. Mit einer Lösung von Br_2 und NaBr in Wasser erhält man viel vollständigere Ausfällung, so daß sich dieses Verfahren zur Aufarbeitung von Mutterlaugen eignet.

3) $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5\text{-}C_5H_5)$.

In eine Lösung von möglichst biphenylfreiem Lithiumphenyl in Äther gibt man pulverisiertes $[Co(C_5H_5)_2]ClO_4$ (je 500 mg Co-Komplex 60-100 ml Äther; LiC_6H_5 im Überschuß), während man mit einem Magnetrührer lebhaft rührt. Es tritt sofort eine rote Farbe auf, nach 30 Sek. ist alles in Lösung gegangen und die Reaktion beendet. Man gibt sogleich kleine Trockeneisstückchen zu, um das LiC_6H_5 zu beseitigen, da sonst Zersetzung eintritt, und arbeitet rasch, ohne auf Luftausschluß achten zu müssen, auf. Nach Zugabe von Wasser trennt man im Scheidetrichter, schüttelt

noch zweimal mit Wasser aus, überführt dann die ungetrocknete, ätherische Lösung in ein Schlenkrohr und zieht den Äther an der Wasserstrahlpumpe ab. Aus dem Rückstand erhält man das Produkt durch Hochvakuumsublimation in 91% Ausbeute. Zur Analyse kristallisiert man einmal aus n-Pentan um und sublimiert nochmals.

$Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5\text{-}C_5H_5)$ (266,2)

Ber. C 72,18 H 5,68 Co 22,14
Gef. C 72,00 H 5,76 Co 22,04
Molgewicht, kryoskopisch in Benzol: 260

4) Versuch einer nucleophilen Addition am $[Co(C_9H_7)_2]^+$.

500 mg $[Co(C_9H_7)_2]ClO_4$ [28,29] wurden, so wie unter 3) beschrieben, mit LiC_6H_5 umgesetzt. Unter deutlicher Erwärmung reagierte das Salz und bildete braune, teilweise unlösliche Massen. Die Carboxylierung und nachfolgende Auftrennung zeigte, daß vollständige Polymerisation und Zersetzung eingetreten war.

In gleicher Weise wurde mit $LiAlH_4$-Lösung in Tetrahydrofuran eine rote Lösung erhalten, die nach der Carboxylierung gegen Äther und Wasser getrennt wurde. Die Ätherphase wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum eingeengt: Der rote ölige Rückstand schien teilweise fest zu werden und war dann größtenteils unlöslich. Es war also Polymerisation eingetreten.

5) $[Co(C_5H_4COOH)_2]Br$.

In einem 300 ml-Erlenmeyerkolben löst man in 100 ml Wasser 800 mg (20 mMol) NaOH, 3,2 g (7 mMol) $[Co(C_5H_4CH_3)_2]Br_3$ und 5,5 g (35 mMol) $KMnO_4$ und hält dann auf einem Wasserbad zehn bis fünfzehn Stunden nahe 100°C, bis die anfangs reichliche Mangan(IV)-oxid-hydrat-Abscheidung ganz langsam geworden ist, und sich an einer vom MnO_2 befreiten Stelle der Gefäßwand in drei Stunden nur noch ein sehr geringer MnO_2-Belag angesetzt hat. Der Methylgruppenabbau ist dann vollständig, während erst ein kleiner Teil des Materials völlig zerstört ist. Man reduziert das überschüssige $KMnO_4$ mit möglichst wenig SO_2 und filtriert vom abgeschiedenen $MnO_2.xH_2O$ ab. Das Filtrat wird mit knz. HCl stark sauer gemacht, und mit einer Lösung von 1,0 g (10 mMol) NaBr und 1,3 g (8 mMol) Br_2 in 10 ml Wasser das rohe $[Co(C_5H_4COOH)_2]Br_3$ gefällt. Das abfiltrierte $MnO_2.xH_2O$ reduziert man mit SO_2 in Wasser, verkocht das überschüssige SO_2 und erhält durch Vereinigung mit der Mutterlauge der ersten

Fällung einen zweiten Teil Tribromid.

Das Tribromid wird in Eisessig verkocht. Beim Erkalten kristallisiert das Bromid sehr langsam aus und ist nach einer zweiten Kristallisation aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. HBr analysenrein. Wegen der Schwerlöslichkeit des Bromids in Eisessig eignet sich diese Methode der Reinigung nicht bei größeren Ansätzen. Ausbeute 1,67 g (67% d. Th.).

$[Co(C_5H_4COOH)_2]Br$ (357,1)

Ber.	C 40,36	H 2,82	Co 16,51	Br 22,38
Gef.	C 40,35	H 3,06	Co 16,48	Br 22,29

6) $[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$.

500 mg (1,4 mMol) $[Co(C_5H_4COOH)_2]Br$ und 0,2 ml (2 mMol) 70%ige $HClO_4$ werden in soviel Wasser gelöst, daß in der Siedehitze gerade alles in Lösung ist. Beim Abkühlen kristallisiert das $[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$ aus. Ausbeute 470 mg (89% d. Th.). Bequemer ist es, das Tribromid von 5) in Wasser zu verkochen, und durch Zugabe von konz. $HClO_4$ das Perchlorat aus der Lösung zu kristallisieren.

$[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$ (376,6)

Ber.	C 38,27	H 2,68	Co 15,65
Gef.	C 38,47	H 2,83	Co 15,75

7) $Ag[Co(C_5H_4COO)_2].0,5AgClO_4$.

Aus 1 g (5,9 mMol) $AgNO_3$ in wäßriger Lösung fällt man mit verdünnter NaOH-Lösung Ag_2O aus, filtriert ab, wäscht einmal mit Wasser und löst dann unter Zusatz von Wasser in eben genug $HClO_4$. Zu der so erhaltenen, wäßrigen $AgClO_4$-Lösung gibt man 1,0 g (2,66 mMol) $[Co(C_5H_4COOH)_2]ClO_4$ und fällt das gelbe Silbersalz mit etwa 1n-NaOH. Sobald ein brauner Niederschlag auftritt und auch nach längerem Umrühren erhalten bleibt, gibt man zu dessen Beseitigung eine Spur verdünnter $HClO_4$ zu. Die gelbe Fällung wird abfiltriert, einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und beim Abfiltrieren mit $HClO_4$-haltigem Wasser vom pH 3,5-4 gewaschen. Einwirkung von Licht soll bei den letzten Operationen weitgehend vermieden werden. Die Ausbeute beträgt 950 mg (74% d. Th.). Zur Analyse wird noch zweimal aus Wasser umkristallisiert, ohne beim Filtrieren zu waschen.

$Ag[Co(C_5H_4COO)_2].0,5AgClO_4$ (486,7)

Ber. C 29,62 H 1,66 Co 12,11 Ag 33,25
Gef. C 29,34 H 1,75 Co 11,93 Ag 33,18

8) $[M(H_2O)_6][Co(C_5H_3COOHCOO)_2]_2$, M = Mn,Co.

3,7 g (7 mMol) $[Co(C_9H_7)_2]Br_3$ [28,29] baut man wie unter 5) ab. Zur Aufarbeitung reduziert man den gesamten Ansatz mit SO_2 und engt dann die filtrierte Lösung unter portionenweisem Zusatz von Eisessig auf einer elektrischen Heizplatte ein, ohne daß die Lösung des Stoßens wegen dabei zum Sieden kommen darf. In dem Maße, in dem der Gehalt an Essigsäure zunimmt, scheiden sich $MnSO_4.xH_2O$ und K_2SO_4 ab, von denen man von Zeit zu Zeit dekantiert. Sobald im Bodenkörper gelbe Nadeln auftreten, läßt man abkühlen. Die zusammen mit wenig Sulfat ausfallenden Kristalle sind nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein. Man saugt scharf ab und trocknet über Nacht an der Luft. Ausbeute etwa 300 mg (10% d. Th.).

$[(0,9Mn, 0,1Co)(H_2O)_6][Co(C_5H_3COOHCOO)_2]_2$ (889,8)

Ber. C 37,80 H 3,17 Co 13,91 Mn 5,56
Gef. C 37,75 H 3,18 Co 13,85 Mn 5,50

9) $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5CO\text{-}C_5H_5)$.

Man gibt in ein Schlenkrohr 30 ml absoluten, luftfreien Äther, löst darin 1,32 g (7mMol) $Co(C_5H_5)_2$ und 0,7 ml (5 mMol) reinstes Benzoylchlorid, verschließt mit einem Quecksilberüberdruckventil und läßt drei bis vier Tage bei Raumtemperatur stehen. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich leicht an Hand der Abscheidung des gelbgrünen $[Co(C_5H_5)_2]Cl$ verfolgen. Das Ende der Umsetzung erkennt man am Aufhören der Salzabscheidung und dem Umschlag der Lösungsfarbe von Braunschwarz nach Rotschwarz, der sich im durchscheinenden Licht gut beobachten läßt. Man zieht den Äther an der Wasserstrahlpumpe ab, extrahiert den Rückstand mit absolutem n-Pentan und filtriert die Lösung durch eine G4-Fritte in ein 400 ml-Schlenkrohr. Beim Einengen der Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur auf einige ml scheiden sich schöne, tiefrote Kristalle ab. Man vervollständigt die Kristallisation bei -60°C, dekantiert die Mutterlauge, und dekantiert mit frischem n-Pentan nochmals. Eine zweite Kristallisation in der gleichen Weise ergibt die analysenreine Substanz. Die Reak-

tion verläuft praktisch quantitativ, die Ausbeute betrug 780 mg (80% d. Th.).

$Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5CO\text{-}C_5H_5)$ (294,2)

Ber. C 69,39 H 5,14 Co 20,03
Gef. C 69,60 H 5,28 Co 19,72
Molgewicht, kryoskopisch in Benzol: 293

10) $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}CCl_3\text{-}C_5H_5)$.

In einem Schlenkrohr läßt man unter Kühlung 3-10 g $Co(C_5H_5)_2$ mit 100 ml CCl_4 reagieren. Es scheidet sich sofort grünliches $[Co(C_5H_5)_2]Cl$ ab, während die Lösung orangerot vom Cyclopentadienyl-(1-endo-trichlormethyl-cyclopentadien-kobalt(I)[49] wird. Man zerdrückt alle Brocken, läßt einige Stunden stehen, filtriert dann durch eine G4-Fritte vom Salz ab und wäscht solange mit CCl_4 nach, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand für die Versuche ohne weitere Reinigung verwendet. Für die Aufnahme des IR-Spektrums wurde die Substanz aus n-Pentan im Bereich von +20 bis -30°C umkristallisiert.

11) Lösungsmittelabhängiger Zerfall der Trichlormethylverbindg.

Proben von je 500 mg (1,63 mMol) $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}CCl_3\text{-}C_5H_5)$ wurden in 20 ml Äthanol p.a. bzw. 10 ml Benzol p.a., 50 ml Cyclohexen, 5 ml Aceton gelöst und in Glasampullen abgeschmolzen.

Die Proben in Benzol und Cyclohexen waren nach zehn Wochen kaum verändert; am Boden des Rohres hatte sich lediglich eine sehr kleine Menge festen Materials abgesetzt.

In Äthanol war nach einigen Tagen ein brauner Niederschlag entstanden. Nach sieben Wochen wurde die Flüssigkeit im Hochvakuum abdestilliert. Der Gehalt an $CHCl_3$ betrug 131,3 mg entsprechend 67%, wie durch Vergleich mit zwei Testmischungen mit 150 und 127,5 mg $CHCl_3$ gaschromatographisch bestimmt wurde. Die Identifizierung erfolgte durch die Retentionszeit an zwei Säulen verschiedener Füllung. Weitere Produkte waren im flüchtigen Teil nicht verhanden. Aus dem Destillationsrückstand wurden 646 mg (78% d.Th.) $[Co(C_5H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$[24] gewonnen.

In Aceton schieden sich schon nach wenigen Stunden große, orangegelbe Kristalle ab; nach zehn Tagen schien die Reaktion beendet, und die Lösung war nur noch blaß rötlichbraun gefärbt.

Nach sieben Wochen wurde gegen Benzol/Wasser getrennt. Die Benzolschicht wurde an drei verschiedenen Säulen (Di-dodecylphthalat, Polyäthylenglykol, Siliconfett) gaschromatographisch untersucht. Hauptprodukt war $CCl_3(CH_3)_2COH$, einziges, nennenswertes Nebenprodukt $CHCl_3$. Insbesondere konnten C_2Cl_6 und C_2Cl_4 sicher ausgeschlossen werden. Aus der wäßrigen Phase wurden 811 mg (98% d. Th.) $[Co(C_5H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$ gefällt.

12) Metallierungsversuche an $Co(C_5H_5)_2$.

Zu einer ätherischen Lösung von Li-n-C_4H_9[74] (Ansatz entsprechend 50 mMol theoretischer Ausbeute) wurden unter leichter Kühlung 3,55 g (18,8 mMol) $Co(C_5H_5)_2$ gegeben. Es schied sich sofort ein schweres, hellbraunes Material ab. Mit einem Magnetrührer wurde 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann reichlich Trockeneis zugegeben, mit Äther verdünnt und hydrolysiert. Sodann wurde gegen Benzol/Wasser getrennt und einige Stunden Luft durchgeleitet. Aus der wäßrigen Schicht wurden nach Zusatz von Säure 2,2 g (27% d. Th.) $[Co(C_5H_5)_2]Br_3$ isoliert. Das IR-Spektrum wurde von einem KBr-Preßling aufgenommen und zeigte im Bereich der ν_{CO}-Frequenz keine Absorption.

Ein anderer Ansatz mit 1,05 g (5,5 mMol) $Co(C_5H_5)_2$ wurde nach 20 Stunden mit einem Überschuß von CH_3I versetzt. Aufarbeitung wie oben ergab 0,72 g Trijodid (23% d. Th.). Im IR-Spektrum wurde die Region der δ_{CH}-Schwingungen geprüft. (Siehe Abschnitt B2d!).

13) Reaktion von $Ni(C_5H_5)_2$ mit Lithium-n-butyl.

Wie unter 12) wurden zu einem 50 mMol-Ansatz von Li-n-C_4H_9 in Äther 1,89 g (10 mMol) $Ni(C_5H_5)_2$[48] gegeben. Innerhalb weniger Sekunden wurde die Lösung dunkel und schied ein dunkelgraues Pulver ab. Nach einigen Stunden wurde Trockeneis und Äther zugefügt und filtriert. Das Pulver war in organischen Medien und Wasser unlöslich und wurde von Säuren glatt zu Ni^{2+} gelöst; demnach handelte es sich um metallisches Nickel. Das ätherische Filtrat war praktisch leer.

14) Notiz zur Reaktion von $[Fe(C_5H_5)(C_9H_{12})]I_3$ mit NaC_5H_5.

1,5 g (2,4 mMol) $[Fe(C_5H_5)(C_9H_{12})]I_3$[69] wurden in 70 ml Toluol mit 1,5 g (17 mMol) NaC_5H_5 umgesetzt und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand rasch eine rote Substanz, die in Benzol gut und in n-Pentan schwer löslich ist.

15) Synthese von $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ und $Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$.

Der Nickelkomplex wurde nach L.M.Venanzi[71] aus $NiCl_2.6H_2O$ und $P(C_6H_5)_3$ in Eisessig unschwer erhalten. Zur Darstellung der Kobaltverbindung wurde analog verfahren. 2,38 g (1 mMol) $CoCl_2.6H_2O$ in 2 ml Wasser wurden zunächst mit 50 ml Eisessig und dann mit 5,25 g $P(C_6H_5)_3$ (2 mMol) in 25 ml Eisessig versetzt. Nach 50 Stunden wurde das grobe, blaue Kristallisat abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und trockengesaugt. Ausbeute 5,01 g (77% d. Th.).

$Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ (654,5)	Ber.	C 66,06	H 4,62
	Gef.	C 65,74	H 4,66

16) Reaktion von $Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ mit NaC_5H_5.

1,31 g (2 mMol) $Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ wurden in eine Lösung von 1,05 g (12 mMol) NaC_5H_5 in 50 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur eingetragen. Augenblicklich entstand eine rotbraune Lösung, die die typischen Reaktionen des $Co(C_5H_5)_2$ zeigte. Mit Luft trat Oxydation ein, und nach Trennung gegen Benzol/Wasser ließ sich aus der orangegelben Wasserschicht $[Co(C_5H_5)_2]Br_3$ fällen. Mit Tetrachlorkohlenstoff wurde die in Abschnitt D10 beschriebene Reaktion beobachtet. - Führt man den gleichen Ansatz in Benzol durch, so bietet sich dasselbe Bild.

17) Reaktion von $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ mit NaC_5H_5.

1,96 g (3 mMol) $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ wurden unter Rühren zu 0,97 g (11 mMol) NaC_5H_5 in 50 ml Benzol gegeben. Es bildete sich sofort eine rote Lösung. Nach drei Stunden wurde Trockeneis und dann Wasser zugefügt und getrennt. Die Benzolphase wurde eingeengt und anschließend mit fünf Volumina n-Pentan verdünnt. Beim Stehen schieden sich rote Kristalle ab, während die überstehende Lösung im Laufe einer Woche grün wurde. Die roten Kristalle waren ein Gemisch von $P(C_6H_5)_3$ und einem roten Körper. Beim Umkristallisieren durch Lösen in Benzol und Fällen mit n-Pentan erhielt man ein nur noch blaß gefärbtes Triphenylphosphin und eine rote Mutterlauge, die nach vierzehn Tagen wieder grün war. Die grünen Lösungen ergaben beim Abziehen des Solvens ein schmutzig grünes Gemisch von $P(C_6H_5)_3$ und $Ni(C_5H_5)_2$, aus dem im Hochvakuum ab 50°C reichlich $Ni(C_5H_5)_2$ heraussublimierte. Das rote, instabile Primärprodukt zerfällt also langsam zu $Ni(C_5H_5)_2$ und $P(C_6H_5)_3$.

18) $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$:

$CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ wurde in einem 50 mMol-Ansatz nach Whitings Rückflußmethode in Diäthylenglykol-dimethyläther[78] dargestellt. Lediglich die Aufarbeitung wurde abgeändert. Die mit Äther verdünnte Reaktionslösung wurde nämlich filtriert, und dann wurden der Äther und das Toluol im Vakuum abgezogen. Danach ließ sich das Produkt aus dem Diäthylenglykol-dimethyläther mit Wasser (!) in großen Kristallen ausrühren. Nach der Hochvakuumsublimation wurden 10,57 g (93% d. Th.) Rohprodukt erhalten. Nach zwei Kristallisationen mit CH_2Cl_2 und n-Pentan und drei Sublimationen blieben 9,88 g (87% d. Th.) vom Schmelzpunkt 80-81°C. (Lit.: 80% Ausbeute[78], Fp. 80-81°C[75]).

$CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ (228,2)	Ber.	C 52,64	H 3,53
	Gef.	C 52,75	H 3,49

In 1 ml CH_2Cl_2 lösen sich etwa 1,3 g $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ bei Raumtemperatur. Zum Umkristallisieren von 10 g löst man deshalb zweckmäßig in 8-9 ml CH_2Cl_2 und tropft dann die achtfache Menge n-Pentan zu. Durch Abkühlen bis etwa -60°C kann man die Kristallisation vervollständigen. 1 ml CS_2 löst nahe beim Siedepunkt etwa 260 mg des Komplexes; bei Raumtemperatur reichen 10 ml gerade noch für 1,1 g (5 mMol) aus. (Vergl. Abschnitt D26!).

19) $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$:

$CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ wurde in einem 25 mMol-Ansatz nach Whiting dargestellt[78]. Nach einer Hochvakuumsublimation wurden 5,55 g (91% d. Th.) vom Fp. 81-82°C erhalten. (Lit.: 94% Ausbeute[78], Fp. 83-84°C[75]). Kristallisation mit Toluol/n-Hexan und nachfolgende Sublimation ergab keine Verbesserung des Schmelzpunktes.

20) Apparatur zur Darstellung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ u. $C_6H_5FCr(CO)_3$:

Die technischen Einzelheiten der im folgenden beschriebenen einfachen Apparatur wurden von K.Öfele entwickelt[79]. Verwendet wurde ein 100 ml-Autoklav aus hochlegiertem Edelstahl, so daß der Autoklaveninhalt magnetisch gerührt werden konnte. Als Rührer wurde ein oben und unten verjüngtes und geschlossenes Glasrohr benützt, dem nahe dem unteren Ende quer zur Achse ein ganz von Glas umgebener Magnet eingefügt war und dem mehrere

kleine Schaufeln zur Erhöhung der Rührwirkung angeschmolzen waren. Der Rührer wurde oben durch das Loch der Teflondichtungsscheibe des Autoklaven und unten durch eine in der Mitte durchbohrte und leicht gewölbte Kupferscheibe geführt. Der Autoklavenkopf war mit einem Manometer und einem Nadelventil versehen.

21) $C_6H_6Cr(CO)_3$:

Man gibt 5,50 g (25 mMol) $Cr(CO)_6$ und 60 ml Benzol in den Autoklaven, verdrängt die Luft durch Zugabe von etwas Trockeneis und schraubt den Autoklavenkopf fest. Nachdem man den Überdruck abgelassen hat, schließt man das Nadelventil und bringt den Autoklaven in ein regelbares Siliconöl-Heizbad ein. Der Heizregler soll dann auf 240-250°C eingestellt werden. Der Magnetrührer muß kräftig rühren, damit an der Innenwand keine Chromabscheidung eintritt. Man verbindet das Nadelventil über ein gläsernes U-Rohr mit einem Gasometer und öffnet, sobald der volle Druck von etwa 23 atm. erreicht ist, so weit, daß 95% des berechneten Gasvolumens in 4-5 Stunden entweichen können. Dabei darf sich in dem Zwischenrohr keine nennenswerte Menge Benzol oder $Cr(CO)_6$ abscheiden. Da die Reaktion keinen Haltepunkt zeigt, muß man bei etwa 95% Gasentwicklung abbrechen und den Autoklaven sofort aus dem Heizbad nehmen. Die gelbe Reaktionslösung wird mit Benzol quantitativ in ein Schlenkrohr übergeführt und an der Wasserstrahlpumpe zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird sublimiert und ergibt neben einer kleinen Menge $Cr(CO)_6$ 4,9 g (92% d. Th.) $C_6H_6Cr(CO)_3$.

Die Menge des $Cr(CO)_6$ kann in weiten Grenzen variieren; so wurden auch 2,0 g (9 mMol) in 75 ml Benzol und 11 g (50 mMol) in 60 ml Benzol umgesetzt. Die obere Grenze wurde nicht bestimmt.

22) $C_6H_5FCr(CO)_3$:

In gleicher Weise wie unter 21) wurden 5,50 g (25 mMol) $Cr(CO)_6$ mit 40 ml reinstem C_6H_5F in fünf Stunden bei 243°C umgesetzt. Bei 88% der theoretischen Gasentwicklung wurde abgebrochen. Die Aufarbeitung und Sublimation ergab 0,77 g $Cr(CO)_6$ und 4,55 g (19,6 mMol) $C_6H_5FCr(CO)_3$ vom Fp. 118,5-119,5°C entsprechend einer korrigierten Ausbeute von 91%. (Lit.: Fp. 122,5-124°C und 23% Ausbeute[78]). Der Schmelzpunkt wurde weder durch Resublimation noch durch Chromatographie (170 g Al_2O_3 "Woelm"

neutral, Aktivität II; Säule: 600 mm lang, 20 mm lichte Weite; Solvens: Benzol/n-Hexan 1 : 2,5) und anschließende Sublimation verbessert.

23) Versuch zur Synthese von $C_6H_5ClCr(CO)_3$.

Zur Darstellung von $C_6H_5ClCr(CO)_3$ eignet sich das Verfahren nicht. 2,20 g (10 mMol) $Cr(CO)_6$ wurden mit 60 ml C_6H_5Cl bei 240°C umgesetzt. Nach 1,5 Stunden waren 94% des berechneten CO entwichen. Die Aufarbeitung ergab 375 mg $Cr(CO)_6$ und 470 mg $C_6H_5ClCr(CO)_3$, das sehr mit Biphenyl verunreinigt war. Die Ausbeute lag also unter 23%. Nach Whiting[78] erhält man 52% eines reineren Produktes, so daß weitere Versuche in dieser Richtung nicht sinnvoll schienen.

24) Organische Testsubstanzen: Die Methylacetophenone.

o- und m-$CH_3C_6H_4COCH_3$ standen als Laboratoriumspräparate mit Reinheiten von etwa 90-95% bzw. 98% zur Verfügung. p-Methylacetophenon wurde durch Acetylierung von Toluol p.a. dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt. Dabei wurde mit n-Pentan aufgearbeitet, so daß das Produkt schließlich 98%ig war und außer rund 0,1% o-Isomerem und 1-2% einer höher siedenden Substanz, wohl p-$CH_3C_6H_4COCH_2COCH_3$, keine Verunreinigungen mehr enthielt. Diese Reinheit war ausreichend für die folgende Synthese.

25) p-$CH_3C_6H_4COCH_3Cr(CO)_3$.

wurde nach Whitings Rückflußmethode entsprechend den Angaben für $C_6H_5COCH_3Cr(CO)_3$[78] aus $Cr(CO)_6$/p-$CH_3C_6H_4COCH_3$ in etwa 10% Ausbeute dargestellt.

p-$CH_3C_6H_4COCH_3Cr(CO)_3$	(270,2)	Ber.	C 53,34 H 3,73
		Gef.	C 53,50 H 3,86

Die hellroten Kristalle schmolzen scharf bei 107°C. Lösungen sind licht- und luftempfindlich. An Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I bildet sich ein rotes, benzollösliches Produkt, welches nicht sublimierbar ist und vermutlich durch Kondensation an der Acetylgruppe entsteht.

26) Die Acetylierung des $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$.

In einem 25 ml-Kölbchen mit seitlichem N_2-Hahn wurden 4,0 g (15 mMol) $AlBr_3$ in 5 ml CS_2 gelöst, bei -60°C ($CHCl_3$-Bad) unter Rühren (Magnetrührer) mit 0,71 ml (10 mMol) Acetylchlorid p.a.

versetzt und in einem Thermostaten mit einer Badtemperatur von 25,00 ± 0,03°C temperiert. Dann wurden 1,14 g (5 mMol) Toluol-chrom-tricarbonyl in 10 ml CS_2 gelöst und in 30 min zugetropft; die Reaktionslösung wurde anschließend noch 60 min gerührt. Während der Umsetzung war das Kölbchen gegen Licht geschützt und der Zwischenraum zwischen Hals und Eintropfrohr mit Watte lose verschlossen, so daß ein schwacher N_2-Strom durchstreichen konnte. Das Reaktionsgemisch wurde violett, Halogenwasserstoff-Entwicklung war kaum feststellbar; wahrscheinlich wird ein Teil der Komplexe in dieser Phase durch HX/AlX_3(X = Cl,Br) zerstört. Zur Hydrolyse wurde ein Tropftrichter, der unten mit einem Schlenkrohr verbunden war, mit 100 ml CH_2Cl_2 gefüllt und im N_2-Gegenstrom über ein Kniestück mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Durch mehrfaches Umschwenken wurde das Acetylierungsgemisch vom CH_2Cl_2 gelöst, völlig in den Tropftrichter übergeführt und mit 20 g Eis und 2 ml knz. HCl schonend hydrolysiert. Dabei schlägt die Farbe von Violett nach Orangegelb um, während die Wasserschicht vom Cr^{3+} grün wird. Das CH_2Cl_2 wurde nach unten in das Schlenkrohr abgelassen und die wäßrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Danach wurde einmal mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und dann die Lösung im Vakuum abgedampft. Der rote, teilweise kristalline Rückstand wurde, wie folgt, chromatographisch aufgetrennt.

27) Die chromatographische Trennung.

180 g Al_2O_3 "Woelm" wurden im Hochvakuum etwa zwei Stunden bei 200°C ausgeheizt, dann unter N_2 gesetzt und mit 7,9 ml luftfreiem Wasser entsprechend einer Aktivität von 2,5 desaktiviert. Die Säule (600 mm lang, lichte Weite 20 mm) wurde mit n-Hexan gefüllt und durch Einsedimentieren des Al_2O_3 gepackt. Das Rohmaterial von 26) wurde mit wenig Benzol und Hexan auf die Säule aufgegeben. Die folgenden Zeiten stammen von Ansatz B und sollen den Verlauf erläutern:

0 h	Aufgeben des Rohmaterials; Eluierung mit n-Hexan;
2 h	Z1 von Z3 + Z4 völlig getrennt;
26 h	Eluierung mit Benzol/n-Hexan 1:8;
28-41 h	Z1, gelbes Eluat;
41 h	Eluierung mit Benzol/n-Hexan 1:5;
51 h	Eluierung mit Benzol/n-Hexan 1:2;
66-70 h	Z2, nach dem Geruch zuerst I-o und zu Ende I-p;

71-78 h Z3, oranges Eluat; Eluierung mit Benzol;
78-88 h Z4, folgt mit 2 cm Abstand auf Z3; oranges Eluat.

Es befanden sich zuletzt nur noch Spuren langsam wandernder, orangeroter Substanzen auf der Säule. Der Gesamtverbrauch an Lösungsmitteln betrug 2 l n-Hexan und 1 l Benzol.

28) Daten von Ansatz A und Identifizierung der Substanzen.

Z1 ergab gelbe Kristalle, die nach ihrem Fp. von 79,5-80°C und ihrem IR-Spektrum mit dem Ausgangsmaterial identisch waren. Die freien Methylacetophenone wurden an ihrem Geruch erkannt und nicht näher charakterisiert.

Z3 wurde eingeengt und der Rückstand im Hochvakuum bei 95°C sublimiert. Es wurden 86 mg hellrote Kristalle erhalten, die durch Lösen in wenig Benzol, Fällen mit n-Pentan und Ausfrieren bis -50°C und anschließende Resublimation gereinigt wurden. Es blieben noch 84 mg vom Fp. 65-66°C.

$o\text{-}CH_3C_6H_4COCH_3Cr(CO)_3$ (270,2) Ber. C 53,34 H 3,73
Gef. C 52,80 H 3,70

Die Mutterlauge mit 2 mg Komplex wurde durch Licht und Luft zersetzt und enthielt dann nach dem Fraktogramm nur o-Keton. Zur Identifizierung wurde bei Ansatz B das durch die Photooxydation freigesetzte Keton (Abschnitt 29!) gaschromatographisch vom n-Pentan getrennt, an KBr adsorbiert und durch sein IR-Spektrum und seine Retentionszeit mit authentischen o-Methylacetophenon identifiziert.

Ganz analog ergab Z4 nach dem Einengen und der Sublimation 137 mg einer halbfesten Masse, aus der nach zweimaliger Kristallisation 97 mg $p\text{-}CH_3C_6H_4COCH_3Cr(CO)_3$ vom Fp. 105,5-107°C erhalten wurden. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt der direkten Synthese (Abschnitt 25!) betrug 106-107°C und die IR-Spektren waren identisch. Die vereinigten Mutterlaugen mit 40 mg Komplex wurden wieder durch Photooxydation zersetzt und nach gaschromatographischer Trennung das $m\text{-}CH_3C_6H_4COCH_3$ an KBr adsorbiert und durch Retentionszeit und IR-Spektrum identifiziert. Das m/p-Verhältnis in der Mutterlauge wurde durch Vergleich mit den Fraktogrammen zweier Testmischungen ähnlicher Zusammensetzung zu m : p = 82,6 : 17,4 bestimmt entsprechend 33 mg II-m und 7 mg II-p. Insgesamt ergaben sich also folgende Mengen:

II-o: 86 mg, II-m: 33 mg, II-p: 97 + 7 = 104 mg;
oder: II-o : II-m : II-p = 38,6 : 14,8 : 46,6 in Prozenten.

29) Daten von Ansatz B.

Die eingesetzte Menge an II-H betrug 1,158 g; wiedergewonnen wurden 788 mg in Z1. Das entspricht einem Umsatz von 370 mg oder 32%. Die Fraktionen Z3 und Z4 wurden jeweils mit n-Pentan in ein Becherglas überführt und mit einer groben Kapillare ein Strom gefilterter Luft durchgeleitet, währenddessen etwa eine halbe Stunde mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt wurde. Grüne Flocken schieden sich ab und die Lösung wurde farblos. Das $Cr_2O_3.xH_2O$ wurde mit n-Pentan auf ein Schwarzbandfilter gebracht und 40 min bei 850°C geglüht. Die Auswaagen von 27,6 mg und 43,7 mg Cr_2O_3 entsprechen
II-o : (II-m + II-p) = 39,0 : 61,0 in Prozenten
und 58% Ausbeute bezogen auf 370 mg Umsatz.

30) Acetylierung des Toluols; Vergleichsansatz.

Gearbeitet wurde wie unter 26) beschrieben. 0,53 ml (5 mMol) Toluol p.a. wurden acetyliert. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung wurde die CH_2Cl_2-Lösung der Ketone eingeengt und das Produkt im Vakuum in einer Mikrodestillationsapparatur übergetrieben. Die Ausbeute betrug 623 mg oder 93%. Die gaschromatographische Prüfung ergab ein o/p-Verhältnis von etwa 8 : 92 in Prozenten. Die Abschätzung wurde nach folgender Näherung durchgeführt: Mit Helium als Trägergas sollten die "Peak"-flächen von Isomeren bei kleinen Konzentrationen gut mengenlinear sein. (Ausnützung des Meßbereichs hier maximal 3%). Die Flächen wurden durch das Produkt von Höhe und Halbwertsbreite festgelegt. Die Streuung betrug ±0,5%. Das m-Isomere, I-m, kann mit der zur Verfügung stehenden Säule nicht neben einer großen Menge I-p gefunden werden. Dies zeigten Testgemische mit einigen Prozenten von I-m.

31) Acetylierungsversuch an $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$.

Die Acetylierung des $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ erfolgte unter fast den gleichen Bedingungen wie die des Toluol-Derivates (Abschnitt D26), so daß hier lediglich die Abweichungen notiert werden müssen. Da $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ ein höheres Dipolmoment als der Toluol-Komplex besitzt[91,92], lösen sich 1,22 g (5 mMol) nicht völlig in 10 ml CS_2. Es war daher zweckmäßig, den Perrier-Kom-

plex in der Gesamtmenge des CS_2 (15 ml) herzustellen, dann wieder auf -50°C zu kühlen und die 5 mMol des Aromaten-chrom-tricarbonyls auf einmal zuzugeben. Sobald dann das Kölbchen in den Thermostaten gebracht und damit sehr rasch auf 25,0°C erwärmt wurde, setzte die Reaktion ein. - Bei der Aufarbeitung fiel die viel intensivere Farbe der CH_2Cl_2-Lösung auf. Sie scheint zufolge der chromatographischen Trennung von den Hydroxyacetophenon-chrom-tricarbonylen herzurühren.

32) Die Chromatographie des Reaktionsgemisches von 31).

Der Acetylierungsversuch am $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ hatte ein sehr kompliziertes Reaktionsgemisch ergeben, dessen chromatographische Trennung sich zunächst eng an Abschnitt D27 anschließt. Als feste Phase wurden 180 g Al_2O_3 der Aktivität II verwendet und die Substanzen mit zweimal 2 ml Benzol und etwas n-Hexan aufgegeben. Zuerst sei der Verlauf der Chromatographie festgehalten.

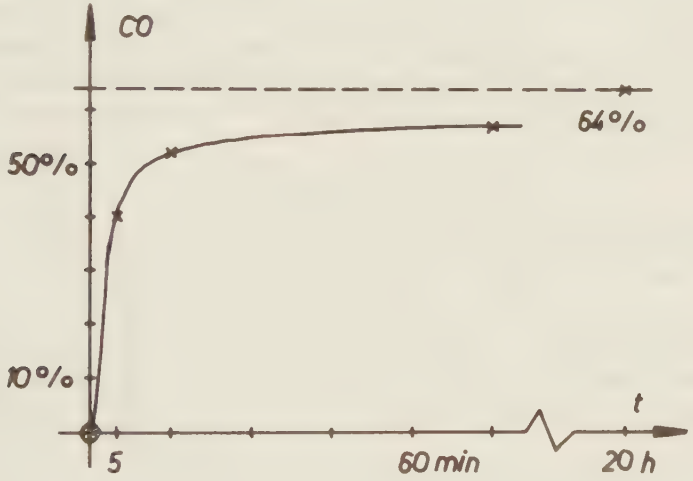
0 h	Gemisch aufgegeben; Eluierung mit n-Hexan;
4 h	Eluierung mit Benzol/n-Hexan 1:6;
18 h	Eluierung mit Benzol/n-Hexan 1:4;
20-22 h	erste gelbe Zone;
24-29 h	zwei (?) schwache, gelbe Zonen;
29 h	Eluierung mit Benzol/n-Hexan 1:1;
33-45 h	gelbe Hauptzone; danach noch drei weitere, blaßgelbe Zonen, undeutlich;
48 h	Eluierung mit Benzol;
52 h	Eluierung mit Benzol/Diäthyläther 6:1;
55-56 h	schmale, orange Zone; Benzol/Äther 1:1;
66 h	Eluierung mit Benzol/Äther/Methanol 9:1:0,5;
71 h	Versuch abgebrochen.

Nach dem Methanolzusatz hatten sich eine kurze, dunkelgelbe und eine breite, blaß bräunlichgelbe Zone vom Säulenkopf abgelöst. Die Hauptmenge des Materials haftete noch immer auf den ersten fünf Zentimetern der Säule.

Die zwischen der 33. und der 45. Stunde eluierte Hauptzone ergab 292 mg (24% des eingesetzten Materials) gelber Kristalle vom Fp. 80,5-82°C. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial war nicht erniedrigt und die IR-Spektren waren identisch. Die übrigen Verbindungen wurden nicht identifiziert.

33) Acetylierungsversuch an $C_6H_5FCr(CO)_3$.

Bei dem Versuch $C_6H_5FCr(CO)_3$ zu acetylieren wurde wie unter 31) verfahren. 1,16 g (5 mMol) $C_6H_5FCr(CO)_3$ wurden in die auf -50°C gekühlte Lösung des Perrier-Komplexes gegeben. Das Reaktionskölbchen wurde dann in den Thermostaten (25,0°C) gebracht. Nach einigen Sekunden setzte eine stürmische Gasentwicklung ein, die mit einem Gasometer messend verfolgt wurde.



Die starke Verlangsamung der Zersetzung nach zehn Minuten könnte auf einem Einschlußeffekt beruhen, da die Reaktionslösung teilweise fest wurde.

34) Die Chromatographie des Reaktionsgemisches von 33).

Ein Acetylierungsansatz mit $C_6H_5FCr(CO)_3$ wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch war nicht völlig löslich in CH_2Cl_2. Die auf die Hydrolyse folgende Chromatographie entsprach nach der Zahl der Komplex-Banden dem Beispiel des Toluol-chrom-tricarbonyls (Abschnitt 27). Gearbeitet wurde mit Al_2O_3 der Aktivität II. Die erste Zone ergab 204 mg (18% des Ausgangsmaterials) gelber Kristalle vom Fp. 111-115°C. Das IR-Spektrum war identisch mit dem der Ausgangsverbindung; demnach handelte es sich um verunreinigtes $C_6H_5FCr(CO)_3$. Im Gegensatz zu dem Beispiel des $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ wurde keine Zone der freien aromatischen Ketone vor den Keton-chrom-tricarbonyl-

Körpern gefunden. Stattdessen wurden die beiden schwachen, orangen, komplexen Ketone mit viel farblosem Öl nur wenig größerer Flüchtigkeit eluiert, so daß eine Isolierung der Komplexe nicht gelang. Bei dem Öl handelte es sich wohl hauptsächlich um $p\text{-}FC_6H_5COCH_3$

35) Das Verhalten von $C_6H_5FCr(CO)_3$ gegen $AlBr_3$.

1,16 g (5 mMol) $C_6H_5FCr(CO)_3$, 4,0 g (15 mMol) $AlBr_3$ und 2,7 ml Benzol (30 mMol) wurden in 15 ml CS_2 gelöst und bei 25°C gerührt. Nach zwei Stunden waren 2% und nach zwanzig Stunden 4% zersetzt, wie an der Gasentwicklung zu sehen war. Dabei hatte sich die Farbe geringfügig vertieft.

E. ZUSAMMENFASSUNG.

1) Die Reaktivität des $[Co(C_5H_5)_2]^+$ läßt sich mit den Begriffen der in der Kohlenstoffchemie entwickelten Reaktionslehre beschreiben. Der Vergleich des $[Co(C_5H_5)_2]^+$ und des Ferrocens mit den Aromaten $[C_7H_7]^+$ oder N-Methyl-pyridinium-Kation, C_6H_6 und $[C_5H_5]^-$ führt zu richtigen Voraussagen.

2) Erstmals gelang an einem π-Komplex ein oxydativer Abbau einer nicht labilisierten Teilstruktur:

$$[Co(C_5H_4CH_3)_2]^+ \dashrightarrow [Co(C_5H_4COOH)_2]^+$$

Die neue Carbonsäure wurde als Bromid, Perchlorat und als Silbersalz charakterisiert. $[Co(C_9H_7)_2]^+$ gibt ganz analog ein Tetracarboxy-Derivat:

$$[Co(C_9H_7)_2]^+ \dashrightarrow [Co(C_5H_3COOHCOO)_2]^-$$

3) $[Co(C_5H_5)_2]^+$ läßt sich mit Elektrophilen nicht substituieren. Mit starken Nucleophilen erhält man rote Additionsprodukte vom Typ des $Co(C_5H_5)(C_5H_6)$. So ergibt LiC_6H_5 in Äther in über 90% Ausbeute $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5\text{-}C_5H_5)$.

In manchen Fällen wie dem CH_3MgI-Grignard tritt vermutlich wegen sterischer Hinderung statt der Addition Reduktion ein. An $[Co(C_9H_7)_2]^+$ führt die nucleophile Addition zu Polymerisation und Zersetzung.

Für das Produkt aus $[Co(C_5H_5)_2]^+$ und NaC_5H_5 wird eine Strukturformel entwickelt: Nimmt man für die Bildung eine nucleophile Addition an, so ergibt sich als Formel $Co_2C_{25}H_{24}$ und eine Struktur, die mit allen physikalischen und chemischen Daten im Einklang steht.

4) Auch die Reaktion von $Co(C_5H_5)_2$ mit C_6H_5COCl führt zu einem Derivat des $Co(C_5H_5)(C_5H_6)$, dem roten, kristallinen $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5CO\text{-}C_5H_5)$:

$$2\ Co(C_5H_5)_2 + C_6H_5COCl \dashrightarrow [Co(C_5H_5)_2]Cl + Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}C_6H_5CO\text{-}C_5H_5)$$

Mit CH_3COCl tritt dagegen Oxydation zum Kation ein.

Die IR-Spektren der neuen 1-endo-Derivate des $Co(C_5H_5)(C_5H_6)$ werden angegeben und damit die Strukturbeweise geführt. Ferner werden einige Reaktionen dieser Verbindungsklasse behandelt, so der Zerfall des $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}CCl_3\text{-}C_5H_5)$. Es liegt eine Heterolyse vor, an die sich bekannte Folgereaktionen anschließen:

(1) $Co(C_5H_5)(1\text{-endo-}CCl_3\text{-}C_5H_5) \longrightarrow [Co(C_5H_5)_2]^+ + [CCl_3]^-$

(2a) $[CCl_3]^- + CH_3COCH_3 \longrightarrow [CCl_3(CH_3)_2CO]^-$

(2b) $[CCl_3]^- + C_2H_5OH \longrightarrow CHCl_3 + [C_2H_5O]^-$

Auch bei anderen Reaktionen wird die 1-endo-Bindung erstaunlich leicht gespalten: Das bedeutet, daß nucleophile Substitutionen und damit Synthesen asymmetrischer Derivate nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus nicht möglich sind.

5) Das Verhalten von $Co(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_5H_5)_2$ gegen ätherische Li-n-C_4H_9-Lösung wird beschrieben.

6) Die Reaktion von $Co[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ und $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ mit NaC_5H_5 wird berichtet und für den Co-Komplex eine einfache Synthese angegeben.

7) $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ läßt sich in einer neuen Variante sehr bequem und fast quantitativ darstellen. Das gleiche Verfahren wird auch für $C_6H_5FCr(CO)_3$ mit über 90% Ausbeute angegeben.

8) Die Acetylierung des $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ wird untersucht und in CS_2 bei 25,0°C als Isomerenverteilung

o : m : p = 39 : 15 : 46 in Prozenten

gefunden. Eine Deutung auf der Grundlage der Bindungstheorie wird diskutiert. - o- und p-$CH_3C_6H_4COCH_3Cr(CO)_3$ werden beschrieben.

9) Das freie Toluol gibt bei der Acetylierung unter den gleichen Umständen etwa 8% ortho-Methylacetophenon; dies ist die erste Beobachtung der ortho-Substitution bei der Acetylierung des Toluols.

10) Die Acetylierung des $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ wird versucht. Es tritt weitgehend Ätherspaltung ein, und vermutlich findet zugleich Alkylierung und Methoxyl-Halogen-Austausch statt. - $C_6H_5FCr(CO)_3$ zersetzt sich mit dem Acetylierungsagens sehr rasch, obwohl es in CS_2/C_6H_6 (Molverhältnis 8,3:1) gegen $AlBr_3$ fast völlig beständig ist.

11) Der präparative Wert der Acetylierung in der $C_6H_6Cr(CO)_3$-Reihe wird diskutiert.

F. LITERATURVERZEICHNIS.

1) J.S.Dewar, Bull.Soc.chim.France 18,C79(1951)
2) W.C.Zeise, Pogg.Ann. 9,632(1827)
3) E.O.Fischer, H.P.Fritz, in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Band I, S.55; Herausgeber: H.J.Emeleus und A.G.Sharpe, Academic Press, New York 1959;
G.Wilkinson, F.A.Cotton, in "Progress in Inorganic Chemistry", Band I, S.1; Herausgeber: F.A.Cotton, Interscience Publishers, New York 1959;
"Organometallic Chemistry"; Herausgeber: H.Zeiss, Reinhold Publishing Corporation, New York 1960;
G.E.Coates, "Organometallic Compounds"; Methuen, London 1960;
A.N.Nesmejanov, E.G.Perevalova, Uspechi chimii 27,3(1958)
4) Über Struktur und Bindung: M.Je.Djatkina, Uspechi chimii 27,57(1958)
5) Über π-Benzol-metall-Komplexe: E.O.Fischer, H.P.Fritz, Angew.Chem. 73,353(1961)
6) Über Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten-metall-π-Komplexen: K.Plesske, Angew.Chem. 74,301,347(1962)
7) H.Reihlen, A.Gruhl, G.v.Hessling, O.Prengle, Ann. 482,161(1930)
8) T.J.Kealy, P.L.Pauson, Nature[London] 168,1039(1951)
9) S.A.Miller, J.A.Tebboth, J.F.Tremaine, J.chem.Soc. 1952,632
10) E.O.Fischer, W.Hafner, Z.Naturforsch. 9b,503(1954)
11) E.O.Fischer, W.Hafner, Z.Naturforsch. 10b,665(1955)
12) E.O.Fischer, J.Seeholzer, Z.anorg.allg.Chem. 312,244(1961)
13) E.O.Fischer, K.Öfele, Chem.Ber. 90,2532(1957)
14) E.O.Fischer, K.Öfele et al., Chem.Ber. 91,2763(1958)
15) B.Nicholls, M.C.Whiting, Proc.chem.Soc.[London] 1958,152
16) G.Natta, R.Ercoli, F.Calderazzo, Chim. e Ind.[Milano] 40,287(1958)
17) E.O.Fischer, H.P.Fritz, Z.phys.Chem. NF17,132(1958)
18) R.Criegee, G.Schröder, Ann. 623,1(1959)
19) J.Schmidt, W.Hafner, Angew.Chem. 71,284(1959)
20) G.Winkhaus, G.Wilkinson, Proc.chem.Soc.[London] 1960,311
21) C.K.Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry"; G.Bell and Sons Ltd., London 1953;
22) G.E.Herberich, Diplom-Arbeit, Universität München 1960

23) G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 74,6148(1952)
24) E.O.Fischer, R.Jira, Z.Naturforsch. 8b,1(1953)
25) E.O.Fischer, R.Jira, Z.Naturforsch. 8b,327(1953)
26) G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whiting, R.B.Woodward, J.Amer.chem.Soc. 74,2125(1952)
27) E.O.Fischer, W.Pfab, Z.Naturforsch. 7b,377(1952)
28) P.L.Pauson, G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 76,2024(1954)
29) E.O.Fischer, D.Seus, R.Jira, Z.Naturforsch. 8b,692(1953)
30) R.E.Benson, R.V.Lindsay,Jr., J.Amer.chem.Soc. 79,5471(1957)
31) M.L.H.Green, L.Pratt, G.Wilkinson, J.chem.Soc. 1959,3753
32) R.Markby, H.W.Sternberg, I.Wender, Chem. and Ind. 1959,1381
33) G.R.Knox, J.D.Munro, P.L.Pauson, G.H.Smith, W.E.Watts, J.chem.Soc. 1961,4619
34) C.Furlani, I.Collamati, Chem.Ber., im Druck;
35) D.Ginsburg, "Non-benzenoid Aromatic Compounds"; Interscience Publishers, New York 1959;
36) M.E.Vol'pin, Uspechi chimii 29,289(1960)
37) M.E.Vol'pin, K.I.Ždanova, D.N.Kursanov, V.N.Setkina, A.J.Šatenštein, Izv.Akad.SSSR, otd.chim. 1959,754
38) A.J.Šatenštein, K.I.Ždanova, L.N.Vinogradov, V.R.Kalinačenko, Doklady Akad.SSSR 102,779(1955)
39) J.F.Bunnett, R.E.Zahler, Chem.Rev. 49,273(1951)
40) Siehe Zitat 39, Seite 306!
41) W.v.E.Doering, IUPAC London 1958, "The Kekulé Symposium", S.40; Butterworths Scientific Publications; London 1959;
42) S.Brenner, Diplom-Arbeit, Techn.Hochschule München 1961;
43) R.B.Woodward, M.Rosenblum, M.C.Whiting, J.Amer.chem.Soc. 74,3458(1952)
44) V.Weinmayr, J.Amer.chem.Soc. 77,3009(1955)
45) R.Riemschneider, K.Petzold, Z.Naturforsch. 15b,627(1960)
46) T.H.Coffield, K.G.Ihrman, W.Burns, J.Amer.chem.Soc. 82,4209(1960)
47) K.L.Rinehart,Jr., A.F.Ellis, C.J.Michejda, P.A.Kittle, J.Amer.chem.Soc. 82,4112(1960)
48) G.Wilkinson, F.A.Cotton, J.M.Birmingham, J.Inorg.Nucl.Chem. 2,95(1956)
49) S.Katz, J.F.Weiher, A.F.Voigt, J.Amer.chem.Soc. 80,6459(1958)
50) W.Fellmann, Diplom-Arbeit, Techn.Hochschule München 1961;

51) H.P.Fritz, Chem.Ber. 92,780(1959)
52) G.Wilkinson, P.L.Pauson, J.M.Birmingham, F.A.Cotton, J.Amer.chem.Soc. 75,1011(1953)
53) E.O.Fischer, R.Jira, Z.Naturforsch. 8b,217(1953)
54) O.Beckert, Dissertation, Techn.Hochschule München 1957;
55) E.O.Fischer, Taggsber.Chem.Ges.DDR, Akademieverlag Berlin 1956;
56) U.Piesbergen, Phys.Inst. Techn.Hochschule München;
57) E.Weiss, Z.anorg.allg.Chem. 287,236(1956)
58) H.Lindner, Diplom-Arbeit, Universität München 1962;
59) nach Messungen von J.R.Miller, Universität München;
60) H.P.Fritz, H.Keller, Chem.Ber. 95,2259(1962)
61) O.V.Starovskij, Ju.T.Stručkov, Ž.strukt.chim. 2,612(1961)
62) W.Fellmann, Teil der geplanten Dissertation, Techn.Hochschule München;
63) R.Jira, unveröffentlicht, 1952;
64) O.Beckert, unveröffentlicht, 1957;
65) J.D.Munro, P.L.Pauson, J.chem.Soc. 1961,3484
66) J.D.Munro, P.L.Pauson, J.chem.Soc. 1961,3475
67) W.Hieber, W.Beck, G.Zeitler, Angew.Chem. 73,364(1961)
68) E.O.Fischer, K.Fichtel, K.Öfele, Chem.Ber. 95,249(1962)
69) T.H.Coffield, V.Sandel, R.D.Closson, J.Amer.chem.Soc. 79,5926(1957)
70) D.Jones, G.Wilkinson, Chem. and Ind. 1961,1408
71) L.M.Venanzi, J.chem.Soc. 1958,718
72) A.Sacco, M.Freni, Rend.ist.lombardo sci.Pt.I., Classe sci. mat. e nat. 94A,221(1960); C.A. 55,15386a(1961)
73) J.Chatt, B.L.Shaw, J.chem.Soc. 1960,1718
74) H.Gilman, J.W.Morton, Org.React. VIII,258
75) W.R.Jackson, B.Nicholls, M.C.Whiting, J.chem.Soc. 1960,469
76) R.Riemschneider, O.Becker, K.Franz, Mh.Chem. 90,571(1959)
77) R.Ercoli, F.Calderazzo, E.Mantica, Chim. e Ind.[Milano] 41,404(1959)
78) B.Nicholls, M.C.Whiting, J.chem.Soc. 1959,551
79) K.Öfele, Universität München 1962;
80) M.Rosenblum, R.B.Woodward, J.Amer.chem.Soc. 80,5443(1958)
81) M.Rosenblum, J.Amer.chem.Soc. 81,4530(1959)
82) K.L.Rinehart,Jr., K.L.Motz, S.Moon, J.Amer.chem.Soc. 79,2749(1957)

83) R.Riemschneider, K.Petzold, W.Herrmann, Z.Naturforsch. 16b,279(1961)
84) G.Perrier, Ber.dtsch.chem.Ges. 33,815(1900)
85) H.C.Brown, K.LeRoi Nelson, J.Amer.chem.Soc. 75,6292(1953)
86) R.Adams, C.R.Noller, Org.Synth., Coll.Vol. I,109
87) E.Koike, M.Okawa, J.chem.Soc.Japan, Pure Chem.Sect. 75,83(1953); C.A. 49,12391c(1955)
88) G.Karagounis, O.Peter, Z.Elektrochem. 61,827,1094(1957), 63,1120(1959)
89) H.C.Brown, F.R.Jensen, J.Amer.chem.Soc. 80,2296(1958)
90) C.K.Ingold, in "Chemistry of Carbon Compounds" III^{A},20-47; Herausgeber: E.H.Rodd, Elsevier Publishing Company, London 1954;
91) E.W.Rundall, L.E.Sutton, Proc.chem.Soc.[London] 1959,95
92) E.O.Fischer, S.Schreiner, Chem.Ber. 92,938(1959)
93) R.D.Fischer, Chem.Ber. 93,165(1960)
94) H.P.Fritz, J.Manchot, Spectrochimica acta 18,171(1962)
95) F.A.Cotton, A.D.Liehr, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1,155(1955)
96) F.Jellinek, Nature[London] 187,871(1960)
97) P.Corradini, G.Allegra, J.Amer.chem.Soc. 81,2271(1959)
98) P.Corradini, G.Allegra, G.Natta, Rend.Acad.Naz.Lincei, Ser.[8],26,511(1959)
99) G.Allegra, Rend.Acad.Naz.Lincei, Ser.[8],31,241(1961)
100) H.Hartmann, "Theorie der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage", S.275ff; Springer-Verlag 1954;
101) W.Zeil, Angew.Chem. 73,751(1961)
102) H.Kohl, Diplom-Arbeit, Universität München 1962.

Lebenslauf

Gerhard Edwin Herberich

Geburtstag: 24.11.1936; Geburtsort: Waldshut

Eltern: Dipl.-Ing. Karl Herberich, Oberstudienrat i.R.
Hilde Herberich, geb. May, Hausfrau

Ausbildung:

1943-1947	Volksschule in Tiengen/Oberrhein
1947-1956	Gymnasium Waldshut (vom neusprachlichen Typ mit Französisch und Lateinisch)
Ab Mai 1956	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe
Mai 1958	Diplom-Vorprüfung, Technische Hochschule Karlsruhe
Ab Nov. 1958	Studium an der Universität München
Mai 1960	Diplom-Hauptprüfung, Universität München
Mai-Nov. 1960	Diplom-Arbeit im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Prof. Dr. Ernst Otto Fischer
Bis Juli 1962	Dissertation, ebendort bei Prof. Fischer